

I. *Beiträge zur Kenntniss der jodsauren und
überjodsauren Salze;
von Carl Rammelsberg in Berlin.*

Es ist bekannt, mit welcher Klarheit Gay-Lussac in seiner ausgezeichneten Arbeit über das Jod neben vielen anderen Verhältnissen dieses interessanten Körpers sein Verhalten zu den basischen Oxyden, insbesondere zu den Alkalien und Erden beschrieben hat. Aber während er der *Jodwasserstoffsäure* und deren Verbindungen grössere Aufmerksamkeit zugewendet zu haben scheint, liessen seine Erfahrungen, welche die *Jodsäure* und deren Salze betreffen, noch manche Frage zu beantworten übrig. Von den letzteren hat er nur diejenigen näher beschrieben, welche vom Kali, Natron, Ammoniak, der Baryt-, Strontian-, und Kalkerde, dem Zinkoxyd und Silberoxyd gebildet werden. Diese Klasse von Verbindungen ist später von Serullas näher studirt worden; allein seine Untersuchungen betreffen fast nur das Kalisalz, bei welchem er ein zweifach und dreifach saures, so wie Doppelsalze des ersteren sowohl mit Chlorkalium, als auch mit 2fach schwefelsaurem Kali entdeckte, während ihm beim Natronsalze die Darstellung der entsprechenden Sättigungsgrade nicht gelang.

Außerdem besitzen wir von Pleischl mehrere flüchtige Angaben über die Reactionen der Jodsäure auf Metallsalze.

Zu den nachfolgenden Versuchen führte mich zunächst die Angabe Gay-Lussac's, welche auch seitdem in die meisten Lehrbücher der neueren Zeit übergegangen ist, daß es auch *basisch jodsaure* Salze gebe,

wie er denn solche Verbindungen mit Kali und Natron beschrieben hat. Vom Kalisalz führt er indeß nur an, daß es krystallisire. Das Natronsalz erhielt er theils durch Zusatz von Natron zur Auflösung des neutralen Salzes in seidenglänzenden Nadeln von alkalischer Reaction, theils durch Abdampfen einer Natronlauge, in welcher Jod bis zur anfangenden Färbung aufgelöst war, und zwar auf diese Art in Gestalt von regelmäsig sechsseitigen Säulen mit gerade angesetzter Endfläche, welche in Wasser leicht auflöslich waren, viel Krystallwasser enthielten, und auf glühenden Kohlen verpufften.

Bei näherer Prüfung dieser Angaben scheint es jedoch, zunächst in Bezug auf das zuletzt erwähnte Salz, daß Gay-Lussac hier die Verbindung vor sich gehabt habe, welche Prof. Mitscherlich später ausführlich beschrieben ¹⁾, und von der er gezeigt hat, daß sie sich am besten als ein Doppelsalz, aus jodsaurem Natron und Jodnatrium bestehend ($\text{Na J} + \text{Na J} + \text{H}^{20}$), betrachten lasse, dessen Eigenschaften mit den von Gay-Lussac angegebenen sehr wohl übereinstimmen.

Größere Wahrscheinlichkeit hat die andere, von Gay-Lussac angeführte Darstellungsart des basischen Kali- und Natronsalzes für sich, obgleich das Factum an und für sich etwas allein stehend erscheinen kann, in sofern von der Chlor- und Bromsäure keine basische Salze bekannt sind. Ich habe den von Gay-Lussac beschriebenen Weg zur Bereitung dieser Salze mehrfach versucht, ohne jedoch jeden beabsichtigten Zweck erreicht zu haben. Einer Auflösung des neutralen jodsauren Kali's oder Natron's wurde eine hinlängliche Menge Aetzkali oder Aetznatron hinzugefügt, und das Gemisch theils in der Wärme, theils bei gewöhnlicher Temperatur abgedampft. Allein immer erhielt ich die neutralen Salze wieder, mit unveränderten Eigenschaften, und der rich-

1) Diese Annalen, Bd. XI S. 162 und Bd. XVII S. 481.

tigen Zusammensetzung, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe. Da nun das neutrale jodsaure Natron, wie ich weiter unten anführen werde, theils in größeren säulenförmigen Krystallen, theils in feinen seidenglänzenden Nadeln anschießt, was von der Menge des Krystallwassers abhängig ist, und Gay-Lussac dieses Salz nur als prismatisch beschreibt, so scheint daraus hervorzugehen, daß sein basisches Salz diese zweite Form gewesen sey, auf welche auch die von ihm gegebene Beschreibung recht gut paßt.

Die jodsauren Salze wurden zu den nachstehenden Versuchen theils aus jodsaurem Natron und einem leichtlöslichen Salze der betreffenden Base, oder durch Auflösen der letzteren in reiner flüssiger Jodsäure dargestellt. Diese Säure war immer durch Zersetzung von jodsaurer Baryterde mit Schwefelsäure bereitet, welche Methode schon von Gay-Lussac beschrieben, neuerlich wieder von Liebig empfohlen wurde ¹⁾. Die Auflösung wurde in der Evaporationsglocke über Schwefelsäure krystallisirt, und die Krystalle von Neuem in Wasser aufgelöst. Ich habe bei den Versuchen mit diesen Salzen insbesondere auf ihren Gehalt an Krystallwasser, ihre Löslichkeit und ihr Verhalten in höherer Temperatur Rücksicht genommen, worüber bisher nur vereinzelte Angaben bekannt waren.

Jodsaures Kali.

Ich habe mich überzeugt, daß sich beim Erhitzen desselben, nachdem ein Theil Sauerstoffgas sich entwickelt hat, keine Ueberjodsäure im Rückstande enthalten ist, in sofern er, nachdem das gebildete Jodkalium durch Wasser entfernt worden, nach dem Auflösen in Salpetersäure mit Silbersalzen einen rein weißen, in Ammoniak leichtlöslichen Niederschlag erzeugt.

1) Diese Annalen, Bd. XXIV S. 362.

Jodsaures Natron.

Es war aus Chlorjod mittelst kohlensauren Natrons dargestellt worden, unstreitig der besten Methode unter den bekannten. Die Angabe Gay-Lussac's, dafs es im krystallisirten Zustande wasserfrei sey, welche in viele neuere Lehrbücher übergegangen ist, habe ich nicht bestätigt finden können. Läft man eine Auflösung des Salzes bei der mittleren Lufttemperatur anschiefsen, so erhält man seidenartig glänzende, büschelförmig zusammengruppirte Nadeln, dem schwefelsauren Chinin nicht unähnlich. Setzt man aber die Lauge sammt den gebildeten Krystallen einer niedrigeren Temperatur (etwa unter $+5^{\circ}$ C.) aus, so ändern sich jene in ziemlich grofse durchsichtige, prismatische Krystalle um, die man stets beim Krystallisiren einer Auflösung des Salzes erhält, wenn die Temperatur hinreichend niedrig ist. Diese Beobachtung ist, wie ich nachher sah, schon von Hrn. Prof. Mitscherlich gemacht worden, bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Veränderung der Krystallform durch verschiedene Temperatur ¹⁾. Die zuletzt erwähnten Krystalle verwittern an der Luft schon in wenigen Minuten; und wenn dieser Procefs, namentlich an gröfseren Krystallen, recht langsam von Statten geht, so hat sich das Ganze in ein Aggregat der nadelförmigen Krystalle verwandelt, welches die Umriffe der früheren Form vollständig beibehalten hat. Bringt man sie in warmes Wasser, so verlieren sie ebenfalls augenblicklich Glanz und Durchsichtigkeit, was auf einer Umänderung derselben Art beruht.

Um den Gehalt an Krystallwasser in beiden Salzen zu bestimmen, wurden dieselben einer Temperatur von 150° C. ausgesetzt, wobei sie sich vollkommen entwässern liefsen.

1) Diese Annalen, Bd. XI S. 329.

A. Untersuchung des in seidenglänzenden feinen Nadeln krystallisirten Salzes.

(Das zum zweiten Versuche benutzte war aus einer mit Aetznatron vermischten Auflösung angeschossen.)

I. 1,581 Grm. verloren beim Erwärmen bis 150° C. 0,135, und erlitten hierauf bei stärkerer Erhitzung bis 200° keinen Verlust.

II. Auf gleiche Art verloren 1,225 Grm. an Wasser 0,103.

III. 4,038 Grm. hatten sich um 0,348 vermindert. Hieraus folgt der Wassergehalt des Salzes nach:

	I.	II.	III.
zu	8,539 Proc.	8,408 Proc.	8,618 Proc.

I. 2,105 Grm. des *krystallisirten* wurden mit Schwefelsäure bis zur vollständigen Zersetzung der Jodsäure erhitzt, und der Rückstand auf die bekannte Art mittelst kohlensauren Ammoniaks von jedem Säureüberschuß befreit. Das so erhaltene schwefelsaure Natron betrug 0,68, und zeigte sich bei der Prüfung frei von jeder Spur Chlor oder Jod. Diese Quantität entspricht 0,297976 Natron.

II. 1,122 Grm. des *entwässerten* Salzes gaben auf dieselbe Art 0,41 schwefelsaures Natron, d. h. 0,179662 Natron.

Aus diesen Versuchen ergibt sich folgende Zusammensetzung des krystallisirten Salzes:

	I.	II.
Natron	14,155	14,666
Jodsäure	77,306	76,936
Wasser	8,539	8,408
	<hr/> 100	<hr/> 100

welche Zahlen sehr wohl der Formel $\text{Na } \ddot{\text{J}} + \text{H}^2$ entsprechen, für welche die Rechnung fordert:

Natron	14,499
Jodsäure	77,155
Wasser	8,346
	<hr/> 100.

B. Untersuchung des bei niederer Temperatur in durchsichtigen, leicht verwitternden Krystallen angeschossenen Salzes. Es wurde, frisch bereitet, und zwischen Papier möglichst gut ausgepreßt, benutzt.

I. 1,984 Grm. verloren unter denselben Bedingungen wie das vorige 0,63 an Gewicht.

II. 1,4345 Grm. verloren 0,457 Grm.

Danach enthalten 100 Theile:

	I.	II.
Jodsaures Natron	68,246	68,143
Wasser	31,754	31,857
	<hr/> 100.	<hr/> 100.

Der Rückstand lieferte in einem Versuche 15,551 Proc. Natron, woraus hervorgeht, daß er in der That wasserfreies neutrales jodsaures Natron war.

Unter Berücksichtigung, daß den untersuchten Krystallen nothwendig noch etwas Feuchtigkeit anhängen mußte, ergibt sich hieraus, daß der Gehalt an Krystallwasser 10 Atome ausmacht, denn die Formel $\text{NaJ} + \text{H}^{10}$ erfordert:

Jodsaures Natron	68,714
Wasser	31,286
	<hr/> 100.

Obgleich schon Serullas's Versuche zur Darstellung eines sauren jodsauren Natrons negative Resultate gaben, so versuchte ich dennoch seine Bildung auf einem von diesem Chemiker nicht angeführten Wege, nämlich durch einfaches Vermischen einer Auflösung des neutralen Salzes mit Jodsäure und Verdunsten; allein es

krystallisirte das erstere wiederum für sich heraus, und später erst die Jodsäure.

Ein Doppelsalz aus jodsaurem Natron und Chlornatrium.

Serullas, welcher eine Verbindung des 2fach jodsauren Kalis mit Chlorkalium entdeckt hatte, sagt, daß das Natron weder ein saures jodsaures, noch ein chlorjodsaures Salz hervorbringe.

Wiewohl es mir ebenfalls nicht gelungen ist, das neutrale jodsaure Natron mit mehr Jodsäure zu verbinden, so habe ich doch mehrmals eine Verbindung von jenem Salz mit Chlornatrium von so wohl unterscheidenden Eigenschaften erhalten, daß ich die Vermuthung, es sey ein Gemenge beider, sehr bald aufgeben mußte.

Dieses Salz bildet sich nämlich zuweilen in der Flüssigkeit, welche durch Zersetzung von Chlorjod mit kohlenisaurem Natron erhalten wird, nachdem der größte Theil des jodsauren Natrons auskrystallisirt ist. Aber es scheint eine gewisse Temperatur und ein gewisser Concentrationsgrad der Flüssigkeit dazu erforderlich zu seyn, wenigstens habe ich es sehr oft nicht bemerkt, und nur Chlornatrium aus der Lauge anschießen sehen.

Eine Auflösung von jodsaurem Natron wurde mit ziemlich viel Aetznatron vermischt, und Chlor so lange in die heiße Flüssigkeit geleitet, bis sie stark danach roch, und kein basisch überjodsaures Natron mehr niederfiel. Aus der von diesem letzteren getrennten Flüssigkeit krystallisirte gleichfalls zuerst die neue Verbindung heraus, später nur Chlornatrium, dessen letzte Antheile mit chlorsaurem Natron gemengt waren.

In beiden Fällen erhielt ich farblose, durchsichtige, 4seitige Prismen, welche durch Ausdehnung zweier Seitenflächen in der Regel fast tafelförmig erscheinen. An der Luft verwittern sie nicht, wodurch sie sich sogleich von dem ähnlich krystallisirenden jodsauren Natron unterscheiden. Uebergießt man sie mit Wasser von mittlerer Tempera-

tur, so werden sie nach einigen Minuten undurchsichtig; allein diese Veränderung trifft zuerst nur einzelne Punkte des klaren Krystalls, von denen man sehr bald büschelförmige Aggregate kleiner seidenglänzender Krystalle von jodsaurem Natron ($\text{NaJ} + \text{H}^2$) nach allen Richtungen hin hervorschießen sieht, bis endlich der ganze Krystall, dessen Umrisse im Allgemeinen zwar noch erhalten sind, sich bei genauerer Beobachtung als ein Aggregat der Krystalle von jodsaurem Natron zeigt, während aus der Flüssigkeit beim Verdunsten Chlornatrium in Würfeln ausgesondert wird. Durch Erwärmen werden die Krystalle ebenfalls undurchsichtig, unter Verlust von vielem Wasser. In höherer Temperatur schmelzen sie zu einem klaren Liquidum, während sich nur Sauerstoffgas entwickelt, und ein Gemenge von Chlor- und Jodnatrium zurückbleibt, obgleich zur vollständigen Zersetzung eine sehr hohe Temperatur erforderlich ist.

Nachdem ich mich von der Anwesenheit des Chlors in diesem Salze überzeugt hatte, suchte ich seine Zusammensetzung auf folgende Art zu ermitteln.

I. 0,821 Grm., auf die zuerst erwähnte Art erhalten, wurden anhaltend einer Temperatur von 180°C . ausgesetzt, wodurch sie 0,206 an Wasser verloren. Der Rest wurde in Wasser gelöst, und salpetersaures Silberoxyd hinzugefügt, so lange noch ein Niederschlag entstand. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht, und 0,415 neutrales schwefelsaures Natron erhalten, dessen Auflösung durch Silbersolution nicht getrübt wurde.

Der Niederschlag von jodsaurem Silberoxyd und Chlorsilber wurde in Ammoniak aufgelöst, eine hinlängliche Menge schwefliger Säure, und endlich so viel Salpetersäure hinzugesetzt, daß nur Chlor- und Jodsilber niederfielen, deren Gewicht nach dem Schmelzen 1,01 betrug. Davon wurden nun 0,93 in einem Strom von trockenem Chlorgas geschmolzen, wodurch 0,765 Chlor-

silber erhalten wurden. Demnach hätten jene 1,01 bei diesem Versuche sich in 0,83 Chlorsilber verwandelt. Die Differenz beider Gewichte, 0,18, mit 1,389 (dem Quotienten aus der Differenz der Atomgewichte von Jod und Chlor in das Atomgewicht des Chlors) multiplicirt, giebt 0,25002 für die Menge des Jods in jenen 1,01 Jod- und Chlorsilber. 0,25002 Jod entsprechen aber 0,4641 Jodsilber oder 0,21408 Silber. Da nun der Silbergehalt in den zuletzt erhaltenen 0,83 Chlorsilber 0,625239 beträgt, so bleiben 0,411159 Silber für das Chlorsilber, dessen Menge, danach berechnet, 0,5458 ausmacht. Wir finden mithin, daß in jenen 1,01 enthalten waren:

Chlorsilber	0,5458	oder	Chlor	0,13474
Jodsilber	0,4641		Jod	0,25002
			Silber	0,62524

0,25002 Jod entsprechen 0,329 Jodsäure oder 0,39 jodsaurem Natron; 0,13474 Chlor dagegen geben 0,223 Chlornatrium.

Die Menge des Alkalis in beiden Salzen nähert sich sehr derjenigen, welche durch den Versuch gefunden wurde. Denn 0,39 jodsaures Natron enthalten 0,061 Natron; und 0,223 Chlornatrium entsprechen 0,118 Natron, was im Ganzen 0,179 Natron beträgt, während die zuvor erhaltenen 0,415 schwefelsauren Natrons 0,18184 dieses Alkalis enthalten.

II. Bei Untersuchung der Krystalle, welche bei der Darstellung des überjodsauren Natrons sich gebildet hatten, befolgte ich dieselbe Methode, nur mit einigen Abänderungen. 1,912 Grm., die beim Erhitzen bis 200° C. 0,449 Wasser verloren hatten, wurden durch Silberlösung gefällt. Das Filtrat lieferte 0,937 schwefelsaures Natron, = 0,410583 Natron. Der Niederschlag wurde so lange getrocknet, bis sein Gewicht constant 2,57 war. Alsdann wurde er geschmolzen, und nachdem die Masse in ruhigen Fluß gekommen war, 2,3324 für das Gesamtgewicht des Chlor- und Jodsilbers gefunden. Nach

dem Schmelzen in einem Strom getrockneten Chlorgases erhielt ich daraus 1,8829 Chlorsilber. Führt man die Rechnung, wie vorher, so ergibt sich, dass in jenen 2,3324 enthalten waren:

Chlorsilber 1,17406 oder Chlor 0,28964
Jodsilber 1,15915 oder Jod 0,62441
Silber 1,41838¹⁾.
0,62441 Jod machen 32,657 Proc. im Salze aus;
diese entsprechen 43,003 Proc. Jodsäure oder 51,084 jodsaurem Natron, worin 8,081 Natron enthalten sind.
0,28964 Chlor oder 15,148 Proc. sind = 25,105 Proc. Chlornatrium, denen 13,379 Proc. Natron entsprechen.

$8,081 + 13,379 = 21,46$ Proc. Natron stimmen sehr gut mit der unmittelbar bestimmten Quantität dieses Alkalis, welche 21,474 Proc. beträgt, überein, und dies giebt einen neuen Beweis, wie zuverlässig die zur Scheidung des Chlors und Jods befolgte Methode ist.

Zufolge beider Analysen besteht also das Salz in 100 aus:

Jodsaurem Natron	47,503	51,084
Chlornatrium	27,149	25,105
Wasser	25,054	23,483
	<hr/> 99,706	<hr/> 99,672.

Sucht man für diese Zahlenwerthe ein möglichst einfaches stöchiometrisches Verhältniss, so ergibt sich:

Jodsaures Natron	46,724	= 1 At.
Chlornatrium	27,748	= 2 -
Wasser	25,528	= 12 -
	<hr/> 100.	

und daraus die Formel $\text{Na J} + 2\text{Na Cl} + 12\text{H}$.

- 1) Die Richtigkeit dieses Resultats bestätigt sich auch dadurch, dass 1,15915 Jodsilber = 1,3965 jodsauren Silberoxyds sind, und diese zu 1,17406 Chlorsilber addirt, 2,5705, also genau so viel geben, als der getrocknete Niederschlag von beiden Salzen betrug.

Allein nur die erste Analyse stimmt, wie man sieht, hiermit überein; der Ueberschuss an jodsaurem Natron, welchen die zweite Analyse ergibt, muß einer Beimengung dieses Salzes zugeschrieben werden, dessen Krystalle denen des Doppelsalzes sehr ähnlich sind, und daher ungeachtet sorgfältigen Aussuchens in die analysirte Probe kommen konnten.

Jodsaures Lithion.

Es kann durch Auflösen von kohlensaurem Lithion in reiper Jodsäure erhalten werden. Nach dem Abdampfen setzt es sich in krystallinischen Rinden ab.

Es löst sich in 2 Theilen kalten und auch nicht viel mehr kochenden Wassers, und enthält kein Krystallwasser.

Jodsaures Ammoniak.

Es wurde durch Sättigen der Säure mit Ammoniak dargestellt. Gewöhnlich sondert es sich in undeutlichen körnigen Krystallen aus; bei recht langsamer Verdunstung seiner Auflösung habe ich indess deutliche stark glänzende Würfel erhalten. Es erfordert 6,9 Th. kochendes Wasser und 38,5 kaltes (d. h. von 15° C., welche Temperatur bei den Angaben über die Löslichkeit dieser Salze stets gemeint ist) zu seiner Auflösung.

Beim Erwärmen verliert es nichts an Gewicht, aber schon bei etwa 150° scheint die Zersetzung zu erfolgen, wobei es mit zischendem Geräusch und momentan unter starker Entwicklung von Joddampf sich verflüchtigt. Die Producte dieser Zersetzung sind außerdem, wie schon Gay-Lussac gefunden hat, Sauerstoffgas, Stickgas und Wasser, jene beiden zu gleichen Volumen.

Um indess jeden Zweifel über die Zusammensetzung des Salzes, und namentlich seinen Wassergehalt, zu beseitigen, habe ich seinen Gehalt an Jodsäure zu bestimmen gesucht. Zu dem Ende wurden 1,413 Grm. in Was-

ser aufgelöst, und so lange salpetersaures Silberoxyd hinzugefügt, als noch ein Niederschlag erfolgte. Durch Zusatz von Ammoniak wurde er vollkommen aufgelöst, worauf durch eine concentrirte wässrige Lösung von schwefeliger Säure bis zum Vorwalten derselben Jodsilber gefällt wurde, welches nach dem Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure und Wasser, Trocknen und Schmelzen 1,713 Grm. betrug. Diefs entspricht 0,92274 Jod oder 1,215 Jodsäure, und das Salz enthält folglich:

	Nach d. Versuche.	Nach d. Rechnung.
Jodsäure	85,987	86,41
Ammoniak + 1 At. Wasser	14,013	13,59
	100.	100.

Es ist also in der That $\text{NH}^4 \text{J}$.

Jodsaure Talkerde.

Kohlensaure Talkerde wurde in reiner Jodsäure aufgelöst, und die Flüssigkeit nach gelindem Abdampfen in die Evaporationsglocke über Schwefelsäure gebracht. Es schossen nach einiger Zeit kleine glänzende Krystalle von jodsaurer Talkerde an, welche in 3,04 Th. kochen und 9,43 Th. kalten Wassers löslich sind.

2,168 Grm. verloren beim Erhitzen 0,846 an Gewicht und zugleich ihre Durchsichtigkeit. Der Rest wurde in einem bedeckten Porcellantiegel einer mäfsigen Rothglühhitze ausgesetzt, wobei Jod und Sauerstoffgas entwichen. Es blieb ein weißer Rückstand, 0,201 Grm. betragend, welcher mit Schwefelsäure erhitzt und der Säureüberschufs vorsichtig abgeraucht wurde, wobei keine Spur von Joddampf zu bemerken war. Die so erhaltene neutrale schwefelsaure Talkerde wog 0,575, worin, der Rechnung zufolge, 0,205615 Talkerde enthalten sind, was genau mit der durch's Glühen erhaltenen Menge übereinstimmt, und woraus sich für die Zusammensetzung des Salzes ergibt:

		Berechnet.	
Talkerde	9,271	9,267	=1 At.
Jodsäure	74,770	74,594	=1 -
Wasser	15,959	16,139	=4 -
	<hr/> 100	<hr/> 100	

oder die Formel $\text{Mg } \ddot{\text{J}} + \text{H}^4$.

Jodsaure Thonerde.

Frisch gefälltes, noch feuchtes Thonerdehydrat, in wässriger Jodsäure aufgelöst, giebt nach dem Verdunsten eine syropsdicke Flüssigkeit, aus der sich einige undeutliche, leicht zerfließende Krystalle ausscheiden.

Jodsaures Ceroxydul.

Die Auflösung vom schwefelsauren Ceroxydul wird vom jodsauren Natron sogleich und sehr reichlich gefällt. Der Niederschlag erscheint nach dem Aussüßsen und Trocknen als ein weißes Pulver, welches in Wasser kaum, wohl aber in Säuren auflöslich ist.

0,446 Grm., welche zuvor bei ungefähr 50° C. getrocknet worden, verloren, beim Erhitzen bis 200°, 0,019 an Wasser. Das wasserfreie Salz entwickelte beim Glühen in einem kleinen Destillationsapparate Jod und Sauerstoffgas, und hinterließ 26,43 Proc. jodfreies Ceroxyd, entsprechend 24,606 Ceroxydul. Verglichen mit der berechneten Zusammensetzung, enthält also das Salz in 100 Theilen:

		Rechnung.
Ceroxydul	24,606	24,50
Jodsäure	75,394	75,50
	<hr/> 100	<hr/> 100.

Das wasserhaltige hingegen:

Jodsaures Ceroxydul	95,740	96,077
Wasser	4,260	3,923
	<hr/> 100	<hr/> 100.

und ist demnach $\text{Ce} \ddot{\text{J}} + \text{H}$.

Jodsaures Manganoxydul.

In einer concentrirten Manganoxydul-Auflösung entsteht durch jodsaures Natron nach längerer Zeit ein ziemlich unbedeutender krystallinischer Niederschlag von blafs-röthlicher Farbe. In größerer Menge erhält man das Salz, wenn man heifse und sehr concentrirte Auflösungen von essigsaurem Manganoxydul und jodsaurem Natron vermischt, wobei es sich sogleich niederschlägt. Nach dem Auswaschen und Trocknen erscheint es als ein blafsrothes Pulver, welches von krystallinischer Beschaffenheit, und ungefähr in 200 Th. Wasser auflöslich ist.

Es enthält kein gebundenes Wasser. 1,218 Grm., in einem bedeckten Tiegel zum Rothglühen erhitzt, hinterliessen 0,245 eines braunen, aus Manganoxydoxydul bestehenden Rückstandes, welcher sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure frei von Jod zeigte, und 0,456 neutrales schwefelsaures Manganoxydul lieferte, worin, der Rechnung zufolge, 0,21469 Manganoxydul enthalten sind.

Dem zufolge enthält das Salz:

	Versuch.	Rechnung.	
Manganoxydul	17,626	17,66	= 1 At.
Jodsäure	82,374	82,34	= 1 -
	<hr/> 100	<hr/> 100.	

Es ist also $\text{Mn} \ddot{\text{J}}$.

Jodsaures Eisenoxydul.

Nach Geiger und Walter soll sich diese Verbindung beim Vermischen eines jodsauren und eines Eisenoxydul-Salzes mit fleischrother Farbe niederschlagen, etwas in Wasser, leicht in schwefelsaurem Eisenoxydul auflöslich seyn, und beim Erhitzen dieser Auflösung zersetzt werden, indem Jod frei wird, und sich ein basisches Eisenoxydsalz niederschlägt.

Nach meinen Versuchen ist die Existenz dieses Salzes nur von sehr kurzer Dauer, denn so oft ich zur Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul jodsaures Natron setzte, oder umgekehrt, so entstand wohl nach einigen Minuten ein weißer Niederschlag, der sich aber sehr bald bei gewöhnlicher Temperatur gelb und braun färbte, wobei er sich sichtlich vermehrte, während die Anwesenheit von freiem Jod durch den Geruch sehr merklich wurde. Wenn man das Ganze nach einiger Zeit filtrirt und die klare gelbliche Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so entweicht viel Jod, und es schlägt sich von Neuem eine ansehnliche Menge eines Pulvers nieder, welches im Aeußeren dem zuvor erhaltenen ganz und gar gleich kommt. Die Flüssigkeit giebt, nach Entfernung dieser Niederschläge, einen Gehalt an Jodwasserstoffsäure zu erkennen.

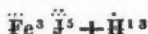
Der bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene hellbraune Niederschlag löst sich in Chlorwasserstoffsäure mit starker Chlorentwicklung auf; diese Auflösung enthält keine Schwefelsäure, aber auf Zusatz von Ammoniak schlägt sich ein Gemenge von Jodstickstoff und Eisenoxydhydrat nieder, welches im getrockneten Zustande lebhaft detonirt. In Salpetersäure löst er sich ebenfalls leicht auf, in dieser Auflösung bewirkt salpetersaures Silberoxyd einen starken Niederschlag, der auf Zusatz von Ammoniak vollständig verschwindet, also keine Jodwasserstoffsäure enthält.

0,721 Grm. verloren beim Trocknen (200° C.) 0,072

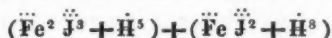
an Wasser; der Rest hinterliefs nach dem Glühen 0,139 eines sehr lockeren Eisenoxyds; demnach enthalten 100 Th. dieser Verbindung:

		Berechnet.
Eisenoxyd	19,279	3 At. = 19,839
Jodsäure	70,735	5 - = 70,278
Wasser	9,986	13 - = 9,883
	<hr/> 100	<hr/> 100.

Hieraus würde das Zeichen:



hervorgehen, statt dessen aber vielleicht zweckmäßiger



zu schreiben seyn möchte, in Folge dessen das Salz eine Verbindung von 1 At. einfach basischem und 1 At. halb basischem jodsauren Eisenoxyd wäre, von denen das letztere auch für sich existirt, und im Folgenden näher beschrieben ist.

Jodsaures Eisenoxyd.

Eine Auflösung von krystallisirtem schwefelsauren Eisenoxyd - Ammoniak giebt mit jodsaurem Natron so gleich einen gelblichweissen Niederschlag, der durch's Trocknen eine in's Röthliche ziehende Farbe annimmt. In diesem Zustande ist er in Salpetersäure etwas schwer auflöslich.

0,333, an der Luft getrocknet, verloren beim Erhitzen 0,049 Wasser. Der Rest wurde in einer Retorte, vor dem Zutritt der Luft geschützt, bis zum schwachen Glühen gebracht, wobei Jod und Sauerstoffgas entwickelt wurden, und 0,053 rothes Eisenoxyd zurückblieben, welche keine Spur Jod oder Schwefelsäure enthielten.

Das Salz enthält folglich:

Ei-

		Berechnet.
Eisenoxyd	15,915	1 At. = 16,206
Jodsäure	69,371	2 - = 68,889
Wasser	14,714	8 - = 14,905
	<hr/> 100.	<hr/> 100.

und ist also ein halb basisches, $\ddot{\text{Fe}} \ddot{\text{J}}^2 + \text{H}^3$.

Jodsaures Kobaltoxydul

Jodsaures Natron bewirkt keine Fällung in Kobaltsalzen. Frisch gefälltes kohlen saures Kobaltoxydul löst sich in der Wärme in wässriger Jodsäure auf, beim Erkalten krystallisirt das Salz, von dem durch Abdampfen noch mehr erhalten wird. Es erscheint in violettrothen krystallinischen Krusten, ist in 90 Th. kochenden und in 148 Th. kalten Wassers auflöslich.

Um seine Zusammensetzung und sein Verhalten in höherer Temperatur zu untersuchen, wurden 0,764 Grm. zuerst bis auf 200° erwärmt, wobei sie 0,042 an Gewicht verloren. Der Rest wurde in einer kleinen Retorte mit pneumatischem Apparat erhitzt, wodurch sich das Salz sehr bald zersetzte; die Retorte füllte sich mit Joddämpfen, es entwickelte sich reines Sauerstoffgas, und es blieb, als die Entwicklung desselben bei schwachem Glühen der Retorte aufhörte, ein ungeschmolzener schwarzer Rückstand von der krystallinischen Form des angewandten Salzes zurück, welcher kein Jod enthielt; er betrug 0,142. Beim Uebergießen mit Chlorwasserstoffsäure wurde Chlor frei, woraus hervorgeht, daß das Kobaltoxydul in der Hitze einen Theil Sauerstoff aus der Jodsäure aufgenommen, und sich in das von Hefs entdeckte Oxydoxydul ($\ddot{\text{Co}} \ddot{\text{Co}}$) verwandelt hatte. Da diese Verbindung aus 73,456 Kobalt und 26,544 Sauerstoff besteht, so enthalten jene 0,142 an Kobalt 0,1043, welche 0,1325 des Oxyduls entsprechen.

Nach diesem Versuche enthalten also 100 Th. des wasserfreien Salzes:

		Rechnung.
Kobaltoxydul	18,352	1 At. = 18,40
Jodsäure	81,648	1 - = 81,60
	<u>100.</u>	<u>100.</u>

Der Wassergehalt, welcher sich zu 5,497 Procent ergibt, entspricht aber weder 1 At. (4,227 Proc.), noch $1\frac{1}{2}$ At. (6,209 Proc.) genau; doch ist der letztere wahrscheinlicher, in sofern das Salz, welches einige Zeit an der Luft gelegen hatte, leicht einen Theil seines Krystallwassers verloren haben konnte.

Jodsaures Kobaltoxydul-Ammoniak.

Löst man jodsaures Kobaltoxydul in Ammoniak auf, und vermischt die rothbraune Flüssigkeit mit Alkohol, so schlägt sich ein blafsrothes Doppelsalz nieder, welches beim Erhitzen gelbbraun, dann schwarz wird, während es schmilzt, und Ammoniak, Jod und Sauerstoffgas, so wie etwas Wasser sich entwickeln. Vom Wasser wird es zersetzt.

Jodsaures Nickeloxyd.

Auch die Nickelsalze werden vom jodsauren Natron nicht gefällt, weshalb man die Verbindung am besten durch Auflösen von frisch gefälltem Nickeloxydhydrat in reiner Jodsäure darstellt. Oder man löst 1 Th. krystallisirtes schwefelsaures Nickeloxyd und $1\frac{1}{2}$ Th. jodsaures Natron zusammen in Wasser auf, verdunstet zur Trockne und zieht den Rückstand mit Wasser aus. Beim Erkalten seiner Auflösung scheidet sich das Salz in Form eines hellgrünen, deutlich krystallinischen Pulvers aus, welches in 77,35 Th. kochenden, und in 120,3 Th. kalten Wassers löslich ist.

1,264 verminderten sich beim Erwärmen bis auf 200°

um 0,052. Der Rest wurde auf dieselbe Weise wie das Kobaltsalz erhitzt, und zeigte die nämlichen Erscheinungen; nur war der Rückstand reines Nickeloxyd, 0,226 betragend, wonach also die Zusammensetzung folgende ist:

	Versuch.	Rechnung.
Nickeloxyd	17,879	1 At. = 17,646
Jodsäure	78,007	1 - = 78,128
Wasser	4,114	1 - = 4,226
	<hr/> 100	<hr/> 100.

Das krystallisirte Salz ist folglich $\text{Ni} \ddot{\text{J}} + \text{H}$.

Jodsaures Nickeloxyd-Ammoniak.

Jodsaures Nickeloxyd wird von Ammoniak zu einer blauen Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher Alkohol das Doppelsalz theils in kleinen Krystallen, theils als Pulver von hellblauer Farbe ausscheidet. Es verhält sich in der Hitze und gegen Wasser ähnlich dem Kobaltsalze. Aus einem Versuche, der jedoch wegen Mangel an Material nicht wiederholt wurde, schien sich zu ergeben, dafs dieses Salz $\text{Ni} \ddot{\text{J}} + 2\text{NH}^3$ sey.

Jodsaures Zinkoxyd.

Gay-Lussac ¹⁾ beschreibt es als ein schwerlösliches, auf glühenden Kohlen verpuffendes Salz, welches sowohl durch Auflösen von Zinkoxyd in Jodsäure, als auch durch Fällung eines Zinksalzes mittelst eines jodsauren Alkalis erhalten wird. Ich ziehe deshalb die zuletzt genannte Methode vor, in sofern bei der vollkommenen Sättigung der Jodsäure mit Zinkoxyd stets ein wenig von diesem mit dem, wegen seiner geringen Löslichkeit sich sogleich ausscheidenden Salze gemengt bleibt. Wendet man schwefelsaures Zinkoxyd und jodsaures Natron, beide in dem richtigen Verhältnifs, an, löst sie in

1) Gilb. Annal. Bd. XLIX S. 256.

Wasser, vermischt beide Lösungen und läßt sie in gelinder Wärme bis zur Trockne verdunsten, so erhält man reines jodsaures Zinkoxyd, wenn man den Rückstand zur Entfernung des schwefelsauren Natrons mit Wasser auslaugt. Es bildet alsdann ein weißes, deutlich krystallinisches Pulver, welches in 75,9 Th. kochenden und in 113,8 Th. kalten Wassers auflöslich ist. Auch in Salpetersäure und in Ammoniak löst es sich auf.

Beim Erwärmen gaben 1,581 Grm. einen Gewichtsverlust von 0,13 an Krystallwasser. Indem der Rest auf die bei den vorhergehenden Salzen angeführte Art erhitzt wurde, zeigte sich neben freiwerdendem Jod und Sauerstoffgas auch ein geringes nadelförmiges Sublimat von Jodzink. Der Rückstand betrug, mit Einschluss desselben, 0,289. Er wurde mit Wasser ausgezogen, und daraus mittelst Silbersolution ein Niederschlag von 0,022 Grm. Jodsilber erhalten, was 0,0148 oder 1,02 Procent Jodzink anzeigt. Der mit Wasser behandelte Rückstand verhält sich wie reines Zinkoxyd, frei von jeder Spur Jod, in sofern seine Auflösung in Salpetersäure durch Silbersolution nicht getrübt wurde. Das Salz enthält mithin:

Rechnung.			
Jodsaures Zinkoxyd	91,778	1 At. =	91,988
Wasser	8,222	2 - =	8,012
	<hr/> 100		<hr/> 100

und ist folglich $\text{Zn}\ddot{\text{J}} + \text{H}^2$.

Jodsaures Zinkoxyd-Ammoniak.

Die Auflösung vom jodsauren Zinkoxyd in Ammoniak setzt theils beim freiwilligen Verdunsten, theils auf Zusatz von Alkohol ein Doppelsalz von weißer Farbe ab. Im ersteren Falle bildet es Krystalle in der Form geschobener vierseitiger Säulen, im letzteren ein krystallinisches Pulver. Die Krystalle verwittern an der Luft sehr

bald, indem sie Ammoniak verlieren. Vom Wasser wird das Salz zersetzt, indem sich, wie es scheint, Zinkoxyd aussondert. In der Hitze verhält es sich wie die übrigen Doppelsalze, schmilzt unter Zischen und hinterläßt Zinkoxyd.

I. 1,599 Grm. des krystallisirten Salzes wurden gepulvert in einem Kolben mit Wasser und Barythydrat gekocht, und das entweichende Ammoniakgas in zwei, verdünnte Chlorwasserstoffsäure enthaltende Vorlagen geleitet. Die Flüssigkeit lieferte nach dem Abdampfen im Wasserbade 0,54 trocknen Salmiak (entsprechend 0,1729 Ammoniak), welche, wieder aufgelöst, mit Platinchlorid gefällt, nach dem Glühen des Doppelsalzes 0,98 Platin gaben, welche 0,1704 Ammoniak äquivalent sind. Der Inhalt des Kolbens wurde mit Salpetersäure neutralisirt, und der ungelöst bleibende jodsaure Baryt abfiltrirt; er wog, bei 200° getrocknet, 1,558. Das Zink wurde durch Ammoniumsulfhydrat niedergeschlagen und in Schwefelsäure wieder aufgelöst, wobei 0,58 schwefelsaures Zinkoxyd, = 0,2905 Zinkoxyd, erhalten wurden.

II. 1,022 des durch Alkohol gefällten pulverigen Salzes gaben 0,365 schwefelsaures Zinkoxyd, = 0,18287 Zinkoxyd.

Das Salz enthält folglich:

	Versuch.		Rechnung.
	I.	II.	
Ammoniak	10,639	—	9,969 = 4 At.
Zinkoxyd	18,173	17,894	17,542 = 3 -
Jodsäure			72,489 = 3 -
			<hr/> 100.

Die Bestimmung der Jodsäure im ersten Versuche, welche kein genaues Resultat geben kann, lieferte 67,8 Proc. derselben. Das jodsaure Zinkoxyd-Ammoniak ist demnach $3\text{Zn J} + 4\text{NH}^3$.

Jodsaures Kadmiumoxyd.

Eine concentrirte Auflösung von essigsaurem Kadmiumoxyd wird vom jodsauren Natron sogleich gefällt, der Niederschlag löst sich aber so lange wieder auf, bis die zur vollständigen Zersetzung des Kadmiumsalzes nöthige Menge des jodsauren Natrons hinzugefügt ist. Er ist anfangs voluminös; fällt aber bald zusammen und nimmt eine körnig krystallinische Beschaffenheit an. Nach dem Trocknen stellt er ein weißes Pulver dar, welches sich in Salpetersäure, so wie in Ammoniak auflöst, in Wasser nur sehr wenig löslich ist und kein gebundenes Wasser enthält. Beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen giebt es ebenfalls Jod und Sauerstoffgas, und hinterläßt einen braunrothen Rückstand, welcher neben Kadmiumoxyd auch Jodkadmium, wahrscheinlich als basisches Salz, enthält; denn wiewohl er an Wasser nichts abgiebt, so bewirkt doch Salpetersäure eine Zersetzung, bei welcher Jod frei wird.

Jodsaures Kadmiumoxyd-Ammoniak.

Aus der Auflösung des Kadmiumsalzes in Ammoniak sondern sich, bei langsamem Verdampfen an der Luft, Krystalle von jodsaurem Ammoniak und ein weißes Salz in krystallinischen Rinden ab, welches wahrscheinlich ein basisches Doppelsalz ist, obgleich die Beimengung der ersteren eine genauere Untersuchung nicht gut zuließe.

Jodsaures Bleioxyd.

Die auflöslichen Bleioxydsalze werden vom jodsauren Natron sogleich und sehr reichlich gefällt. Der Niederschlag bildet nach dem Trocknen ein weißes Pulver, ist in Wasser fast gar nicht, in Salpetersäure etwas schwer auflöslich, und enthält gleichfalls kein gebundenes Wasser.

Um sein Verhalten in höherer Temperatur beim Ausschluss der Luft zu untersuchen, wurden 0,865 Grm. auf die schon angegebene Art erhitzt. Es entband sich viel

Jod und Sauerstoffgas, und nachdem die Entwicklung des letzteren aufgehört hatte, besaß der bei schwacher Glühhitze geschmolzene Rückstand eine gelbbraune Farbe. Er betrug 0,452, und enthielt neben Bleioxyd auch eine ansehnliche Menge Jodblei; denn beim Erwärmen mit Salpetersäure wurde Jod frei, und als er mit Essigsäure macerirt worden, blieb Jodblei mit gelber Farbe zurück. Obgleich bei diesem Versuch die Menge des Bleioxyds nicht weiter bestimmt wurde, so darf man doch annehmen, daß das Salz ein neutrales ist, Pb J.

Jodsaures Zinnoxydul.

Das Zinnoxydul verhält sich zur Jodsäure wie das Eisnoxydul; beide reduciren die Säure, wodurch Zinnoxyd oder Eisenoxyd und freies Jod entstehen.

Wenn man zu der wässrigen Auflösung des krySTALLisirten Zinnchlorürs, welche man nöthigenfalls durch Filtration von dem basischen Salze getrennt hat, jodsaures Natron setzt, so erfolgt sogleich ein starker, weißer Niederschlag, der sich aber nach wenigen Augenblicken in der Flüssigkeit wieder auflöst, welche sich, dabei gelb färbt, und auf weiterem Zusatz von jodsaurem Natron viel freies Jod fallen läßt. Derselbe Erfolg tritt ein, wenn man die Auflösung des Zinnchlorürs zuvor mit Salpetersäure (oder Chlorwasserstoffsäure) versetzt hat.

Fügt man umgekehrt die neutrale Zinnauflösung tropfenweise zu einem Ueberschuß von jodsaurem Natron, so erhält sich der weiße Niederschlag (jodsaures Zinnoxydul); allein in wenigen Minuten wird er gelb, dann braun oder grau, während ebenfalls Jod frei wird. Offenbar wird hier die Jodsäure durch das (saure) Zinnchlorür unter Bildung von Zinnchlorid reducirt, und es gelingt nicht, den Niederschlag zu filtriren und auszuwaschen, ohne daß er dabei eine partielle Zersetzung erlitten hätte.

Jodsaures Wismuthoxyd.

Setzt man zu einer Wismuthauflösung, welche durch Wasser nicht mehr gefällt wird, jodsaures Niron, so entsteht sogleich ein starker weißer Niederschlag von jodsaurem Wismuthoxyd. Dieses Salz ist in Wasser, wie es scheint, ganz unauflöslich, denn wenn man bei seiner Darstellung einen Ueberschufs von jodsaurem Natron anwendet, so enthält die filtrirte Flüssigkeit kein Wismuth mehr, da sie auf Zusatz von Schwefelwasserstoff nur eine weiße Trübung von ausgeschiedenem Schwefel giebt. Selbst in concentrirter Salpetersäure ist das Salz nur schwer auflöslich. Bei 100° C. getrocknet, enthält es kein gebundenes Wasser.

Beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen giebt es Jod und Sauerstoffgas, und hinterläßt einen gelbgeschmolzenen Rückstand, welcher aus Wismuthoxyd und Jodwismuth besteht. Er betrug in einem Versuche 39,65 Procent vom angewandten Salze. Da nun 100 Th. jodsaures Wismuthoxyd (Bi_2J_6) der Rechnung zufolge nur 32,18 Proc. Oxyd geben, so folgt daraus, daß dieser Glührückstand noch 7,47 Procent Jod enthalten muß. Da aber 7,47 Jod mit 6,3 Wismuth sich zu 13,7 Jodwismuth verbinden, und 6,3 Wismuth 7,01 des Oxyds entsprechen, so mußte demnach der Rückstand

Jodwismuth	13,77
Wismuthoxyd	25,17
	<hr/> 38,94

enthalten, welches Resultat ziemlich gut mit dem durch den Versuch erhaltenen übereinstimmt. Ob dies jedoch ein Oxyjodür in festen Verhältnissen, oder nur ein Gemenge sey, wage ich nach dem Ergebniss dieses einen Versuches nicht zu entscheiden, doch entsprechen jene Zahlen so ziemlich 1 Atom des Jodürs und 5 Atomen des Oxyds.

Jodsaures Kupferoxyd.

Nach älteren Angaben von Pleischl soll diese Verbindung ein weißer Niederschlag seyn. Nach meinen Versuchen werden nur *sehr concentrirte* Kupferauflösungen vom jodsauren Natron sogleich gefällt; aus mehr verdünnten scheidet sich das Salz erst nach längerer Zeit, aber deutlich krystallinisch ab. Es ist von *blaugrüner* Farbe, und läßt sich leicht und ohne Verlust, am besten auf die beim Nickelsalze angeführte Art, darstellen. Zu seiner Auflösung erfordert es 154,4 Th. kochendes und 301,8 Th. kaltes Wasser. In Salpetersäure ist es leicht auflöslich.

Die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure erfolgt unter Chlorentwicklung, und Ammoniak bewirkt in der erhaltenen Flüssigkeit einen schwarzen Niederschlag von Jodstickstoff.

In Ammoniak löst es sich mit dunkelblauer Farbe auf.

Beim Erwärmen bis 200° C. verlor es in drei Versuchen 6,25 — 7,57 — 7,41 Proc. an Wasser.

0,937 des wasserfreien Salzes wurden beim Ausschluß der Luft erhitzt. Es entwichen Jod und Sauerstoffgas, und es blieben 0,198 eines schwarzen Rückstandes, welcher jodfreies Kupferoxyd war. Demnach enthält das Salz:

		Rechnung.
Kupferoxyd	21,130	1 At. = 19,25
Jodsäure	78,870	1 - = 80,75
	<hr/> 100.	<hr/> 100.

Wenn der Wassergehalt $1\frac{1}{2}$ At. (6,38 Proc.) ausmacht, so ist das krystallisirte = $\text{Cu J} + \text{H}^{\frac{1}{2}}$ oder $2\text{Cu J} + \text{H}^3$.

Jodsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Eine heisse gesättigte Auflösung von jodsaurem Kupferoxyd in Ammoniak setzt beim Erkalten ein dunkel-

lasurblaues Doppelsalz in prismatischen Krystallen ab, und aus der Mutterlauge schlägt sich auf Zusatz von Alkohol noch mehr von demselben im pulverigen Zustande nieder. Beim Erhitzen zersetzt es sich wie die übrigen Verbindungen der Art; eben so durch Wasser, wobei sich ein hellblaues Pulver abscheidet, welches selbst nach längerem Auswaschen noch ziemlich viel Jodsäure enthält, während die Flüssigkeit blau gefärbt ist.

I. 1,919 Grm. gaben 0,282 Kupferoxyd und 1,669 jodsauren Baryt, = 1,1452 Jodsäure.

II. 1,523 Grm., mit Kalihydrat auf die beim Zinksalze angeführte Art destillirt, lieferten 0,225 Kupferoxyd und 0,612 Salmiak (= 0,196 Ammoniak), welcher, mit Platinchlorid gefällt, nach dem Glühen des Doppelsalzes 1,122 Platin = 0,195 Ammoniak ergab. Hieraus folgt für die Zusammensetzung des Salzes:

	Versuch.		Rechnung.
	I.	II.	
Kupferoxyd	14,695	14,773	14,835 = 1 At.
Jodsäure	59,576	—	62,230 = 1 -
Ammoniak	—	12,811	12,837 = 2 -
Wasser als Verlust	—	—	10,098 = 3 -
			100

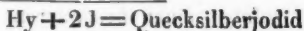
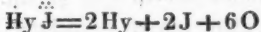
und die Formel $\text{Cu J} + 2\text{NH}^3 + \text{H}^3$.

Jodsaures Quecksilberoxydul.

Eine ziemlich neutrale Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird vom jodsauren Natron sogleich und so vollständig gefällt, daß bei einem Ueberschuß des letzteren die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit von Chlorwasserstoffsäure nicht mehr getrübt wird, und auch Schwefelwasserstoff in derselben eine rein weiße Fällung erzeugt.

Das jodsaure Quecksilberoxydul enthält kein gebundenes Wasser. In Chlorwasserstoffsäure löst es sich

beim Erwärmen mit Chlorentwicklung leicht und vollkommen auf; durch Zusatz von Ammoniak wird aus dieser Auflösung Jodstickstoff gefällt, und zum Schwefelwasserstoff zeigt sie das Verhalten einer Quecksilberoxydauflösung, nur verwandelt sich das anfangs niederfallende Jodid etwas schwer in schwarzes Schwefelquecksilber. In Salpetersäure ist dieß Salz ziemlich schwerlöslich. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich vollkommen, indem es dabei in rothes Jodid, metallisches Quecksilber und Sauerstoffgas zerfällt; denn es ist:



Jodsaures Quecksilberoxyd.

Diese Verbindung scheint zuerst von Colin untersucht worden zu seyn ¹⁾; welcher fand, daß sich beim Digeriren von Quecksilberoxyd mit Jod und Wasser ein saures und ein basisches Salz bilden, von denen das erstere aufgelöst bleibt, das basische aber zugleich mit dem entstandenen Jod niederfällt.

Die Quecksilberoxydsalze werden aus ihren Auflösungen durch jodsaures Natron nicht gefällt. Erwärmt man wässrige, mäßig concentrirte Jodsäure mit dem auf trockenem Wege bereiteten, fein gepulverten Quecksilberoxyd, so läßt sich keine Wirkung beider Substanzen auf einander wahrnehmen. Wendet man dagegen das durch Aetzkali gefällte, noch feuchte Oxyd an, so verschwindet die gelbe Farbe desselben beim Erwärmen in der Säure sehr schnell, es wird weiß, löst sich aber nicht auf. Filtrirt man diese Verbindung und dampft die Flüssigkeit ab, so erhält man einen sehr geringen, fast nur aus Jodsäure bestehenden Rückstand.

Das gebildete Salz ist *neutrales* jodsaures Quecksil-

1) Gilb. Annal. Bd. XLVIII S. 283 und Bd. XLIX S. 219.

beroxyd, welches sich gegen Chlorwasserstoffsäure wie das Oxydulsalz verhält. Vermischt man diese Auflösung mit Zinnchlorür, so erfolgt ein zinnoberrother Niederschlag von Quecksilberjodid, welcher nach längerer Zeit gelb wird (Jodür - Jodid). In der Hitze verwandelt sich das Salz vollständig in Jodid und entwickelt Sauerstoffgas.

1,838 Grm. wurden bis 150° erwärmt, sie verloren indess nichts am Gewicht. Sie wurden nun in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und die mit Wasser verdünnte Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas gefällt. Das erhaltene Schwefelquecksilber, scharf getrocknet, betrug 0,813, worin, zufolge einer besonderen Untersuchung, 0,1337 Schwefel, und folglich 0,6793 Quecksilber enthalten waren, welche 0,733 des Oxyds entsprechen. Dem zufolge enthalten 100 Th. des Salzes:

		Rechnung.
Quecksilberoxyd	39,83	1 At. = 39,64
Jodsäure	60,17	1 - = 60,36
	<hr/> 100	<hr/> 100

und es ist also Hy J.

Jodsaures Silberoxyd.

Schon Gay-Lussac hat dieß Salz untersucht und seine Eigenschaft, in Ammoniak auflöslich zu seyn, durch Zusatz von schwefliger Säure aber als Jodsilber wieder gefällt zu werden, zur Entdeckung der Jodsäure bei Anwesenheit von Chlor- und Jodwasserstoffsäure benutzt.

Um zu erfahren, ob sich die Jodsäure in neutralen oder schwach sauren Auflösungen durch Silbersalze vollkommen ausscheiden lasse, wurden 0,765 Grm. wasserfreies jodsaures Natron mit einem geringen Ueberschuß von salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Der bei 120° getrocknete Niederschlag wog 1,09, welche bei der Annahme, daß sie wasserfreies jodsaures Silberoxyd seyen,

0,6419 Jodsäure enthalten, was 83,908 Proc. des angewandten jodsauren Natrons beträgt. Da nun dieß Salz 84,18 Proc. Jodsäure enthält, so bestätigt dieser Versuch einerseits die Zusammensetzung desselben, wie sie die oben angeführten Analysen ergeben haben, und zeigt zugleich die Anwendbarkeit der Silbersalze zur Abscheidung der Jodsäure aus Flüssigkeiten, die neutral sind, aber auch schwach sauer seyn können, da das jodsaure Silberoxyd in verdünnter Salpetersäure fast ganz unlöslich ist.

Am Lichte schwärzt es sich nicht, wenn es frei von Chlorsilber ist. Mit Chlorwasserstoffsäure erwärmt, verwandelt es sich in Chlorsilber, während Chlor und Jod frei werden. Beim Erhitzen verwandelt es sich, sowohl beim Zutritt als Ausschluss der Luft, in Jodsilber. Aus 1,448 Grm. des Salzes erhielt ich 1,214 Jodsilber, woraus folgt, daß 100 Th. enthalten:

		Rechnung.
Jodsilber	83,839	1 At. = 83,008
Sauerstoff	16,161	6 - = 16,992
	<u>100.</u>	<u>100.</u>

Löst man jodsaures Silberoxyd in Ammoniak auf und überläßt die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung, so erhält man kleine glänzende Krystalle in Form von rechtwinklich 4seitigen Säulen. Sie sind aber keine Ammoniakverbindung, sondern krystallisirtes jodsaures Silberoxyd, und hinterließen beim Schmelzen in einem Versuche 83,153 Proc. Jodsilber.

Jodsaure Baryterde.

Obgleich man dieß Salz durch Auflösen von Jod in Barytwasser darstellen kann, so ist es doch zweckmäßiger, besonders um einer Verunreinigung mit kohlen-saurem Baryt zu entgehen, eine Auflösung von Chlor-

barium mit jodsaurem Natron zu vermischen, wobei das jodsaure Salz, wenn die Auflösungen concentrirt waren, sogleich niederfällt. Man weiß schon aus Gay-Lussac's Versuchen, daß die jodsaure Baryterde im getrockneten Zustande Wasser enthält, doch scheint die Menge desselben noch nicht untersucht worden zu seyn. Das Salz verliert dieses Wasser vollständig bei einer Temperatur von 200° C.

- I. 1,465 Grm. verloren 0,063 an Wasser.
- II. 1,322 Grm. gaben 0,052 desselben.
- III. 1,386 - - 0,056.
- IV. 2,222 - - 0,082.
- V. 2,382 - - 0,092.

Diese Versuche zeigen einen Wassergehalt von:

I.	II.	III.	IV.	V.
4,300	3,933	4,040	3,690	3,862 Proc.

Dies entspricht 1 At. Wasser im Salze, welches dem zufolge (und nach später noch anzuführenden Versuchen) in 100 Th. enthält:

Baryterde	30,388
Jodsäure	66,039
Wasser	3,573
	<hr/>
	100.

und also mit $\text{BaJ} + \text{H}$ bezeichnet wird.

Der jodsaure Baryt ist, wie schon erwähnt, in Wasser sehr schwerlöslich; 1 Th. bedarf 1746 Th. kalten und 600 Th. kochenden Wassers zur Auflösung. Auch in Salpetersäure geschieht dieselbe schwer, und beim Erkalten oder beim Sättigen mit Ammoniak scheidet sich ein Theil in sehr kleinen Krystallen wieder aus. Chlorwasserstoffsäure dagegen löst das Salz sehr leicht auf; schon in der Kälte färbt sich die Säure dunkelgelb,

und es entwickelt sich Chlor mit Brausen. Ammoniak schlägt aus dieser Auflösung reichlich Jodstickstoff nieder, welcher die detonirende Eigenschaft in hohem Grade besitzt.

Jodsaure Strontianerde.

Zur Darstellung dieses Salzes bedient man sich am besten der oben angeführten Methode. Geschieht die Fällung in der Wärme, so erhält man einen pulvrigen Niederschlag; wurden die Flüssigkeiten hingegen kalt gemischt, so ist er, besonders nach einiger Zeit oder bei größerer Verdünnung, sehr deutlich krystallinisch. Der Unterschied beider beruht auf einer Verschiedenheit im Wassergehalte.

I. 2,949 Grm. des *heifs* gefällten Salzes erlitten beim Erwärmen bis 200° einen Verlust von 0,123. Der Rest wurde durch Glühen in einem offenen Tiegel vom größten Theil des darin enthaltenen Jods befreit und sodann mit Schwefelsäure eingedampft, wodurch 1,172 schwefelsaurer Strontian erhalten wurden, welche = 0,6605 Strontian sind.

Daraus folgt, dafs in 100 Th. enthalten sind:

		Rechnung.
Strontian	23,373	1 At. = 22,797
Jodsäure	72,457	1 - = 73,241
Wasser	4,170	1 - = 3,962
	<hr/> 100	<hr/> 100

und dafs das so bereitete Salz = $\text{Sr } \ddot{\text{J}} + \text{H}$ sey.

II. In dem *kalt* gefällten krystallinischen Salze bestimmte ich blofs die Menge des Krystallwassers:

1) 1,748 Grm. verloren 0,353 Wasser

2) 1,657 - - 0,333 -

wonach in 100 Th. enthalten sind:

	1.	2.	Rechnung.
Jodsaure Strontianerde	79,806	79,904	1 At. = 80,161
Wasser	20,194	30,096	6 - = 19,839
	<hr/> 100	<hr/> 100	<hr/> 100.

Diefs Salz ist folglich $\text{Sr } \ddot{\text{J}} + \text{H}^6$.

Die Eigenschaften der jodsauren Strontianerde sind im Allgemeinen die des Kalksalzes. Doch ist die Löslichkeit beider verschieden; denn 1 Th. des krystallinischen Salzes bedarf 342 Th. kalten und 110 Th. kochenden Wassers zur Auflösung. Hiernach kann die Angabe Gay-Lussac's, dafs das Salz sich in 4 Th. kalten und $\frac{4}{3}$ Th. kochenden Wassers löse, nur auf einem Irrthum beruhen. Gegen Säuren verhält es sich wie das Barytsalz.

Jodsaure Kalkerde.

Auch zur Darstellung dieses Salzes habe ich mich der angeführten Methode bedient. Der Niederschlag erscheint nicht augenblicklich, auch bleibt bei seiner gröfseren Löslichkeit stets eine ansehnliche Menge in der Flüssigkeit zurück. Er nimmt ebenfalls sehr bald eine krystallinische Beschaffenheit an. Zur Ausmittlung seines Wassergehalts wurden 1,487 Grm. bis 200° erwärmt, wodurch sie 0,28 an Gewicht verloren. Durch Einkochen des Rückstandes mit Schwefelsäure erhielt ich 0,45 schwefelsaure Kalkerde, welche 0,1868 Kalkerde entspricht. Diefs giebt für 100 Theile:

		Rechnung.
Kalkerde	12,567	1 At. = 11,875
Jodsäure	68,604	1 - = 69,365
Wasser	18,829	5 - = 18,760 ¹⁾
	<hr/> 100	<hr/> 100.

Es ist also $= \text{Ca } \ddot{\text{J}} + \text{H}^6$.

An

1) Ein anderer Versuch ergab den Wassergehalt zu 19,001 Procent.

An der Luft verwittern die Krystalle, indem ein Theil des Wassers entweicht.

In Betreff der Löslichkeit dieses Salzes sind die Angaben ganz verschieden. Nach Gay-Lussac soll es sich in 5 Th. heißen Wassers auflösen ¹⁾, Berzelius giebt dagegen ²⁾ an, daß 400 Th. kaltes und 100 Th. kochendes Wasser dazu erforderlich seyen. Ich fand, daß 1 Th. des oben beschriebenen Salzes 253 Th. kaltes und 74 Th. kochendes Wasser zur Auflösung bedarf.

Zu den Säuren verhält es sich wie die vorigen, doch löst es sich in Salpetersäure leichter auf; sättigt man diese Auflösung mit Ammoniak, so scheidet sich das Salz allmählig in erkennbaren prismatischen Krystallen aus.

Das Verhalten des jodsauren Baryts, Strontians und Kalks in höherer Temperatur ist, nach dem was Gay-Lussac in seiner oft angeführten Arbeit, insbesondere vom Barytsalze angiebt, höchst einfach. Demnach zerfällt dasselbe in Jod und Sauerstoffgas, welche entweichen, und in reine Baryterde, welche zurückbleibt. Betrachtet man indess diese Angabe näher, so muß es schon an und für sich sehr befremden, daß die Baryterde sich in einer Atmosphäre von Jod und Sauerstoffgas mit keinem dieser Körper verbinden sollte, um so mehr, als Gay-Lussac selbst an einem andern Orte erwähnt, daß wenn man ätzenden wasserfreien Baryt in Joddämpfen erhitzt, eine Verbindung beider Stoffe stattfindet, die er ein *sous-jodure de baryte* nennt, und deren Natur der Gegenstand späterer Untersuchungen seyn wird.

Um das Erhitzen dieser Salze, beim Ausschluss der Luft vorzunehmen, und die Quantität, sowohl des Rückstandes, als auch des entwickelten Sauerstoffgases, mög-

1) S. Gmelin's Handbuch, Bd. I S. 654.

2) Lehrbuch, Bd. IV S. 283.

Poggendorff's Annal. Bd. XXXIV.

licht genau bestimmen zu können, brachte ich das zuvor entwässerte Salz in eine kleine Porcellankapsel, und legte diese in eine Porcellanröhre, welche allmählig bis zum Rothglühen erhitzt werden konnte. Mittelst eines gebogenen Glasrohrs wurde das Gas theils über Quecksilber, theils über Wasser in einem getheilten Rohre auf die Art aufgefangen, wie man die Menge des Stickgases bei organischen Analysen zu bestimmen pflegt. Wurde das Gas über Wasser aufgesammelt, wobei allerdings durch Absorption kleine Fehler entstehen, so war zwischen dem Porcellanrohr und dem Gasleitungsrohr ein mit Chlorcalcium gefülltes angebracht, um den Zutritt von Wasserdämpfen zu der glühenden Masse zu verhindern. Die Zersetzung der Salze beginnt mit rascher Gasentwicklung schon vor dem Glühen, doch entbindet sich kein Gas mehr, sobald das Porcellanrohr einige Zeit in lebhafter Glühhitze erhalten wurde. Das Jod findet man an beiden Enden des Rohrs, die des Verschlusses wegen nicht erhitzt wurden, in dünnen rhombischen Blättchen krystallisirt. Nach vollständigem Erkalten wurde die Gasmenge gemessen, und die den Glührückstand enthaltende Kapsel, um jenen wägen zu können, aus dem Rohre herausgezogen.

Betrachten wir zunächst das Verhalten der jodsaueren Baryterde unter diesen Umständen, so sind die Resultate von sieben Versuchen folgende:

I. 1,215 Grm. hinterließen 0,575 Rückstand und gaben 95,33 C. C. Gas (nach der Reduction auf 0° und 760 Millim. Barometerstand, wie bei allen folgenden, so wie der nöthigen Correction für die Feuchtigkeit in den Versuchen, wo das Gas über Wasser gemessen wurde), = 0,1365 Grm.

II. 0,888 Grm. gaben 0,427 Rückstand; das Gas wurde nicht bestimmt.

III. 5,28 Grm. (in einem Glasrohr erhitzt, und das

Gas fortgeleitet, in dem Maafse als es sich entwickelte) lieferten 2,476 Rückstand.

IV. 1,572 Grm. gaben 0,73 Rückstand und 119,63 C.C. Gas, = 0,17135 Grm.

V. 2,002 Grm. lieferten 0,931 Rückstand und 162,46 C.C., = 0,2327 Grm. Sauerstoffgas.]

VI. 1,438 Grm. gaben 0,676 Rückstand. Das Gas wurde nicht bestimmt.

VII. 3,412 Grm. lieferten 1,588 Rückstand.

Stellen wir nun diese Resultate zusammen, so ergibt sich, dafs aus 100 Th. (wasserfreier) jodsaurer Baryterde durch's Glühen erhalten wurden:

nach	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Rückstand	47,325	48,085	46,894	46,438	46,503	47,030	46,541 Proc.
Sauerstoffgas	11,238	—	—	10,900	11,623	—	—

Diese Angaben an und für sich sind schon hinreichend, um zu beweisen, sowohl dafs der Vorgang beim Glühen des Salzes ein constanter sey, als auch, dafs nicht reine Baryterde zurückbleiben und sämmtlicher Sauerstoff der Jodsäure sich entwickeln könne. Denn die jodsaure Baryterde enthält nur 31,51 Procent Baryterde, und der Sauerstoff der Jodsäure macht 16,46 Procent aus.

Es war nun zuvörderst das weitere Verhalten dieses Glührückstandes zu untersuchen. Nimmt man aus den angeführten numerischen Werthen das Mittel (46,973 Proc. Rückstand und 11,253 Proc. Sauerstoffgas), und legt die bekannte Zusammensetzung des jodsauren Baryts zu Grunde, so ergibt sich daraus die jenes Rückstandes. Denn wenn 100 Theile jodsaure Baryterde enthalten:

Baryterde	31,51	{	Barium	28,21	} = 19,76
		{	Sauerstoff	3,30	
Jodsäure	68,49	{	Sauerstoff	16,46	
	100	{	Jod	52,03	

so besteht der Rückstand aus:

		oder in 100 Theilen:	
Baryterde	31,51	67,09	oder Barium 60,08
Sauerstoff	5,21	11,09	18,10
Jod	10,25	21,82	21,82
Rückstand	46,97	100.	100.

Wir wollen später untersuchen, wie groß die relative Menge der Atome dieser Bestandtheile in dem Rückstande seyn möge, und zunächst seine sonstigen Eigenschaften näher erörtern.

Behandelt man ihn mit Wasser, so findet man in den meisten Fällen eine sehr geringe Menge Jodbarium, aber keinen freien Baryt in der Flüssigkeit. Die Gegenwart dieses Jodbariums, dessen Quantität niemals 1 Procent vom angewandten Salze ausmachte, scheint nur zufällig und dadurch bedingt zu seyn, daß während des Erkalten nach dem Glühen eine kleine Menge Jod sich auf den Rückstand niederschlägt, und auf etwas Baryterde wirkt, wenn Wasser hinzukommt. Die gelbliche Farbe des Glührückstandes wird auch nach dem Behandeln mit Wasser eine rein weiße. Uebergießt man ihn nun mit Chlorwasserstoffsäure, so färbt sich dieselbe unter starker Chlorentwicklung sogleich gelb, was die Gegenwart einer Oxydationsstufe des Jods anzeigt. In Salpetersäure hingegen löst er sich schon in der Kälte ohne Gasentwicklung, und ohne Färbung leicht und vollständig auf; war diese Auflösung heiß geschehen und die Flüssigkeit hinlänglich concentrirt, so setzt sich nach dem Erkalten salpetersaurer Baryt in Krystallen ab. Aus der leichten Auflöslichkeit in Salpetersäure schien sich die Abwesenheit der Jodsäure zu ergeben, da jodsaurer Baryt in dieser Säure sich ziemlich schwer auflöst. Setzt man eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, so entsteht ein dunkel gelbbrauner Niederschlag, der sich durch ein Uebermaass von hinzugefügtem Ammoniak nicht

wieder auflöst. Dieser Niederschlag wurde abfiltrirt, in Salpetersäure durch Erwärmen aufgelöst; und lieferte beim Erkalten die gelben rhomboëdrischen Krystalle *des basisch überjodsauren Silberoxyds* ($\text{Ag}^2 \overset{\dots}{\text{J}} + \overset{\dots}{\text{H}}^3$), welches Magnus und Ammermüller beschrieben haben ¹⁾.

Es unterlag nun keinem Zweifel, daß in der Auflösung des Glührückstandes *Ueberjodsäure* enthalten seyn mußte. Durch Zusatz von Ammoniak entsteht in der salpetersauren Auflösung ein weißer gelatinöser Niederschlag *von basisch überjodsaurer Baryterde*, wie die nähere Untersuchung darthat, und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit liefs sich keine merkliche Menge von Jod, wohl aber noch sehr viel Baryterde nachweisen.

Um das Verhältniß des Baryts in dem mit Ammoniak erhaltenen Niederschlag zu dem in der Auflösung bleibenden auszumitteln, wurden 5,28 Grm. wasserfreier jodsaurer Baryt geglüht, der Rückstand, welcher 2,476 Grm. betrug, zuerst mit Wasser ausgezogen, und aus dieser Flüssigkeit durch Silbersolution 0,0515 Jodsilber, und durch Chlorbarium, nach Entfernung des Silberüberschusses, 0,031 schwefelsaurer Baryt gefällt, was 0,0277 Jod und 0,01814 Barium oder 0,0458 Jodbarium (0,869 Proc. vom angewandten jodsauren Baryt) ausmacht.

Der mit Wasser behandelte Rückstand, in Salpetersäure aufgelöst und mit Ammoniak im schwachen Ueberschuß gefällt, gab einen Niederschlag, welcher möglichst beim Abschlufs der Luft filtrirt und ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen bei 100° betrug er 1,856; er enthielt indess noch gebundenes Wasser, doch ist es schwer, genau die Menge desselben zu bestimmen, weil, wie anderweitige Versuche lehren, diese basisch überjodsaure Baryterde bei einer zwischen 150° und 180° liegenden Temperatur anfängt, sich theilweise in jodsaure Baryterde zu verwandeln, welche sich leicht schon daran zu

1) S. diese Annal. Bd. XXVIII S. 516.

erkennen giebt, dafs das Salz nun von Salpetersäure nicht mehr so leicht aufgelöst wird, wie zuvor. Da es jedoch nicht zu vermeiden ist, dafs der Niederschlag bei seiner gallertartigen Beschaffenheit während des Filtrirens und Auswaschens mit etwas kohlensaurer Baryterde verunreinigt werde, so wurde er von Neuem in Salpetersäure aufgelöst und durch Ammoniak gefällt. Er wog nun, bei 100° getrocknet, 1,76, so dafs also 0,096 kohlensaurer Baryt darin enthalten waren. Jene 1,76 wurden nun mit Schwefelsäure zersetzt und abgedampft, wodurch sich 1,299 schwefelsaurer Baryt ergaben, welche 0,852368 Baryt entsprechen.

Die von dem Ammoniakniederschlage (1,856) abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun mit Schwefelsäure gefällt, und 1,05 schwefelsaurer Baryt = 0,68916 Baryt erhalten. Rechnet man hiezu noch 0,07447 Baryt aus den oben erhaltenen 0,096 kohlensaurem Baryt, so beträgt der Baryt im Ganzen 0,76363.

Es waren also an Baryt:

1) in dem mit Ammoniak gefällten Salze	0,85236
2) frei in der abfiltrirten Flüssigkeit	0,76363
3) in dem durch Wasser ausgezogenen Jodbarium	0,02027
	<hr/> 1,63626.

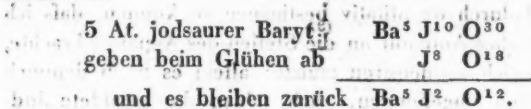
Dieser Barytgehalt macht in dem angewandten jodsauren Baryt 30,990 Proc. aus, was sehr nahe mit dem berechneten Gehalt (31,51 Proc.) übereinstimmt. Davon beträgt der durch Ammoniak fällbare Antheil 16,14 Proc., der nach der Fällung in der Auflösung enthaltene 14,46 Proc., was beinahe gleiche Mengen sind.

Ich will hier nicht die Versuche erörtern, welche angestellt wurden, um die Menge des Jods in dem Glührückstande auch direct zu bestimmen, weil sie kein ge-

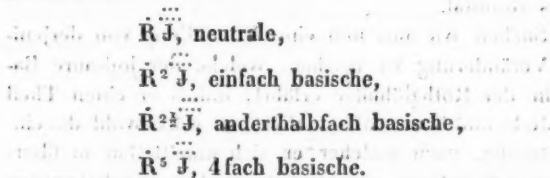
nügendes Resultat geliefert haben. So glaubte ich das bei dem Erhitzen der jodsauren Baryterde freiwerdende Jod dadurch quantitativ bestimmen zu können, daß ich metallisches Antimon an die Stellen des Apparats brachte, wo es sich condensiren mußte; allein es blieb dennoch ein Theil ungebunden, auch schien das gebildete Jodantimon durch Wasser nicht so leicht zersetzt werden zu können, daß sich alle Jodwasserstoffsäure daraus hätte fällen lassen, und endlich hatte sich ein anderer Theil des Antimons in Oxyd verwandelt, welches in krySTALLINISCHER Form die Antimonstücke bekleidete. Eben so wenig gelang es, in der salpetersauren Auflösung die Ueberjodsäure vollkommen durch Silber zu fällen, und aus dem geschmolzenen Niederschlage ($\text{Ag J} + \text{Ag}$) das Jod zu berechnen, und auch die Reduction der Ueberjodsäure durch schweflige Säure gab kein hinreichend genaues Resultat.

Suchen wir uns nun eine Vorstellung von derjenigen Veränderung zu machen, welche der jodsaure Baryt in der Rothglühhitze erfährt, indem er einen Theil des Jods und Sauerstoffs verliert, so wäre wohl die einfachste die, nach welcher er sich unmittelbar in überjodsaure Baryterde verwandelt, analog dem bekannten Verhalten des chlorsauren Kalis. Allein die Temperatur, welcher das jodsaure Salz ausgesetzt wurde, scheint zu hoch zu seyn, als daß Ueberjodsäure bei derselben bestehen könnte; leichter läßt sich erklären, warum sich kein Jodbarium bildet, wie es doch, in Uebereinstimmung mit dem chlorsauren Kali seyn sollte; denn das Jodbarium wird durch den gleichzeitig frei werdenden Sauerstoff zerlegt, das Jod entweicht und Baryt bildet sich, der mit der Ueberjodsäure zu einem basischen Salze verbunden bleibt. Die angeführten Versuche zeigen, daß $\frac{4}{5}$ des Jods und $\frac{3}{5}$ des Sauerstoffs beim Glühen der jodsauren Baryterde entweichen. Nehmen wir also z. B.

an, daß 5 At. des Salzes diese Zersetzung erleiden, so haben wir:



Diese Zusammensetzung hat der Glührückstand, welcher sich demnach als $\text{Ba}^5 \text{ O}^5 + \text{J}^2 \text{ O}^7$, d. h. als 4fach basische überjodsaure Baryterde darstellt. Das Sättigungsverhältniß scheint beim ersten Anblick etwas ungewöhnlich; ich glaube aber, abgesehen davon, daß man bis jetzt die basischen Salze solcher Säuren, welche 7 At. Sauerstoff enthalten, wenig kennt, durch die später anzuführenden Versuche zeigen zu können, daß es vier Reihen von überjodsauren Salzen giebt, welche sich folgendermaßen bezeichnen lassen:



Das Verhältniß $1 : 2 : 2\frac{1}{2} : 5$ für die Sauerstoffmengen derjenigen Quantität Basis, welche mit 1 Atom der Säure verbunden ist, ist in der That kein ungewöhnliches unter den bestimmten chemischen Proportionen.

Unter den gemachten Voraussetzungen müßte die Menge des Rückstandes, welchen die jodsaure Baryterde beim Glühen liefert,

46,522 Proc.,

und die des Sauerstoffgases, welches dabei entbunden wird,

11,853 Proc.

betragen. Jene Zahl stimmt fast vollkommen mit den Resultaten des 4ten, 5ten und 7ten Versuchs überein,

und auch die für das Sauerstoffgas erhaltenen Zahlen entfernen sich nicht sehr von den berechneten. In dem Rückstande sind nun:

	nach der Rechnung:	nach dem Mittel der Versuche:	nach dem Versuch V.
Barium	28,214	60,646	28,214
Jod	10,404 oder 22,363	10,255	10,155
Sauerstoff	7,904	16,991	8,134
	<hr/> 46,522	<hr/> 100	<hr/> 46,973
			<hr/> 46,503.

Dafs nun der Vorgang bei der Zersetzung der jodsauren Baryterde in der Hitze auch für das Strontian- und Kalksalz der nämliche sey, haben die Versuche mit diesen Salzen aufs Unzweideutigste dargethan, und die so eben angeführte theoretische Erklärung, wie mir scheint, um so mehr begründet.

Es möchte hier noch zu bemerken seyn, dafs die Quantität des Rückstandes, wie Versuche gezeigt haben, dieselbe ist, wenn die gasförmig entwickelten Producte in dem Maafse, als sie sich bilden, abgeleitet werden, woraus hervorgeht, dafs jener Rückstand kein secundäres Product ist, durch die Wirkung des Jods und Sauerstoffs auf die erhitzte Masse entstanden.

Jodsaure Strontianerde.

I. 0,901 des wasserfreien Salzes lieferten 0,352 Rückstand und 66,9 C. C. Gas, = 0,0958 Grm.

II. 1,04 gaben 0,414 Rückstand und 91,44 C. C., = 0,13097 Gas.

III. 1,311 lieferten 0,534 Rückstand und 112 C. C., = 0,16085 Sauerstoffgas.

IV. 1,28 gaben 0,5145 Rückstand und 111,65 C. C., = 0,1599 Sauerstoffgas.

Oder 100 Th. des Salzes gaben:

	I.	II.	III.	IV.
Rückstand	39,067	39,807	40,732	40,155
Sauerstoffgas	10,640	12,593	12,269	12,494

Nimmt man, wie beim Barytsalze, an, daß 5 At. $\text{Sr}^{\text{II}} \text{J}$ als Rückstand $\text{Sr}^{\text{II}} \text{J}$ geben, und 18 At. Sauerstoffgas frei werden, so müssen 100 Th. des Salzes 40,458 Proc. Rückstand und 13,200 - Sauerstoffgas liefern.

Die Zusammensetzung des Glührückstandes ist nach dieser Rechnung sowohl, als nach dem Mittel der drei letzten Versuche:

	Rechnung.	Versuch.
Strontium	20,072	20,072
Jod	11,585	10,624
Sauerstoff	8,802	9,548
	<hr/> 40,458	<hr/> 40,244.

Es würde überflüssig seyn, wenn ich die Eigenschaften dieses Rückstandes weiter anführen wollte; denn sie sind ganz die des Barytsalzes. Auch die durch Ammoniak aus der salpetersauren Auflösung gefällte basisch überjodsaure Strontianerde unterscheidet sich nicht von der Barytverbindung.

Jodsaure Kalkerde.

Der Umstand, daß die Kalkerde in ihrer Verwandtschaft zum Jod wie zum Sauerstoff den beiden vorigen Erden nachsteht, ist die Veranlassung, daß die jodsaure Kalkerde, obgleich sie in der Hitze gewiß dieselbe Zersetzung wie das Baryt- und Strontiansalz erleidet, dennoch abweichende Resultate giebt, wenn die Temperatur etwas erhöht wird. Die nachfolgenden Versuche zeigen, daß in diesem Falle die Menge des Rückstandes sich vermindert, die des entwickelten Sauerstoffgases (und

Jods) zunimmt, und wenn dieß nicht überall deutlich wird, so darf man nur berücksichtigen, wie schwer es ist, das bei so hoher Temperatur entwickelte Gas ohne Verlust zu erhalten.

I. 0,647 im wasserfreien Zustande gaben 0,151 Rückstand und 66,8 C. C. Gas.

II. 1,666 gaben 0,348 Rückstand.

III. Aus 1,111 wurden 0,346 Rückstand und 103,5 C. C. Gas, = 0,148249 Grm., erhalten.

IV. 1,155 lieferten 0,235 Rückstand und 138,5 C. C. Gas, = 0,19838 Grm.

V. 1,118 hinterließen 0,353 Rückstand, das entwickelte Gas betrug 115,4 C. C., = 0,16529 Grm.

VI. 0,96 gaben 0,274 Rückstand, und 105,5 C. C. Gas, = 0,1511 Grm.

Oder 100 Th. des Salzes haben gegeben:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Rückstand	23,338	20,888	31,143	20,346	31,574	28,541
Sauerstoffgas	14,790	—	13,344	17,176	14,785	15,741

während sie unter der früheren Annahme, das nämlich $\frac{4}{3}$ des Jods und $\frac{3}{2}$ des Sauerstoffs entwickelt werden, hätten geben müssen:

Rückstand	33,336 Proc.
Sauerstoffgas	14,779 -

Dieser Rückstand enthält aber, besonders wenn er einer möglichst hohen Temperatur ausgesetzt gewesen war, immer freie Kalkerde, in sofern der wässrige Auszug, in welchem sich nur eine geringe Menge Jodcalcium befindet, an der Luft sich mit kohlensaurer Kalkerde bedeckt und alkalisch reagirt. Im Uebrigen stimmt das Verhalten der salpetersauren Auflösung gegen Ammoniak und gegen Silbersalze ganz mit dem vom Baryt- und Strontiansalze angeführten überein.

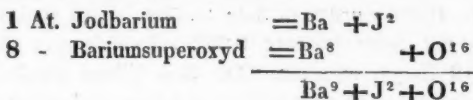
Man kann nun aber das Residuum dieser drei jodsauren Salze auch noch anders betrachten, wenn man nämlich $\text{Ba}^5\text{J}^2\text{O}^{12}$ sich als $\text{BaJ}^2 + \text{Ba}^4\text{O}^{12}$, d. h. als 1 At. Jodbarium und 4 At. eines Bariumsuperoxyds denkt, welches nicht das gewöhnliche, BaO^2 , ist, sondern dem Kaliumsuperoxyd KO^3 entspricht. Bei der Einwirkung des Wassers könnte dann eine Umlegung der Bestandtheile zu $\text{Ba}^5\text{O}^5 + \text{J}^2\text{O}^7$ stattfinden. Gegen diese Ansicht spricht aber sowohl der Umstand, daß ätzende wasserfreie Baryterde beim Erhitzen in Sauerstoffgas nicht mehr als 1 At. desselben aufnehmen kann, wovon ich mich sowohl durch einen directen Versuch, als auch durch die Analyse des so erhaltenen Superoxyds überzeugt habe, welches ich in Uebereinstimmung mit Thenard's Angabe zusammengesetzt fand; nicht minder aber die Thatsache, daß Strontium und Calcium auf trockenem Wege gar keine Superoxyde zu bilden scheinen, wenigstens ist mir ihre Darstellung nach Art des Bariumsuperoxyds nicht gelungen.

Dennoch glaubte ich, würde sich über die Gegenwart des supponirten Superoxyds in dem Glührückstande jener jodsauren Salze durch Erhitzen desselben in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas etwas entscheiden lassen. Ich ging nämlich von der Voraussetzung aus, daß die Verbindung BaO^2 im Wasserstoffgase $\text{BaO} + \text{H}$ geben müßte, wobei sich kein Wasser entwickeln kann, weil bekanntlich Barythydrat in höherer Temperatur das Wasser nicht abgibt, während BaO^3 unter gleichen Umständen $\text{BaH} + \text{H}$ bilden müßte. Zu dem Ende wurde eine Partie des Glührückstandes vom jodsauren Baryt in einem Strom von Wasserstoffgas, welches zuvor durch Kalilauge geleitet und durch Chlورcalcium getrocknet war, anfangs gelinde, dann stärker erhitzt. In einem gewissen Zeitpunkt entstand plötzlich ein intensives Glühen der Masse mit grünlichem Licht und Schmelzen, wobei die Bildung von Wasser deutlich bemerkt werden konnte.

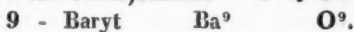
Wurde der Rückstand nach einiger Zeit mit Wasser behandelt, so zog dieß ziemlich viel *Aetzbaryt* und *Jodbarium* aus, aber der Rückstand enthielt neben freiem Baryt immer noch eine ansehnliche Menge Ueberjodsäure, wenn auch das Erhitzen im Wasserstoffgase ziemlich lange gedauert hatte. Der Glührückstand der jodsauren Strontianerde verhielt sich eben so, nur entstand nicht das lebhafteste Verbrennungsphänomen.

Als ich nun Bariumsuperoxyd in Wasserstoffgas erhitze, zeigte sich dieser Verbrennungsproceß ganz in derselben Art, aber *auch hier konnte man deutlich die Bildung von Wasser wahrnehmen*. Ich bin geneigt, den Grund davon sowohl in der momentanen Temperaturerhöhung bis zum Weißglühen, wobei leicht doch ein Theil des Wassers sich verflüchtigen kann, als auch darin zu suchen, daß in allen diesen Fällen die schmelzende Masse das Glas angreift und selbst theilweise in Fluß bringt, wobei sich gewiß kiesel-saure Baryterde bildet.

Dennoch ist es mir gelungen, durch Behandlung von Jodbarium mit dem gewöhnlichen Bariumsuperoxyde die Bildung der Ueberjodsäure nachzuweisen. Mengt man beide Substanzen möglichst genau und behandelt sie alsdann mit Wasser, so findet man darin keine Ueberjodsäure; erhitzt man aber das Gemenge bis zum schwachen Glühen und zieht mit Wasser das überschüssige Jodbarium aus, so findet man im Rückstande, nach der Auflösung in Salpetersäure, sowohl durch Silbersalze als durch Ammoniak eine bedeutende Menge Ueberjodsäure. Der Vorgang ist leicht einzusehen, wenn 1 At. Jodbarium und 8 At. des Superoxyds auf einander wirken.



daraus entstehen 1 At. Ueberjodsäure $\text{J}^2 + \text{O}^7$



Ich habe außerdem das Verhalten des Glührückstandes vom Baryt- und Strontiansalz in Chlorgas untersucht, ursprünglich in der Absicht, den Jodgehalt auf diese Art zu bestimmen. 1,1015 Rückstand von jodsaurem Baryt, einem Strom von trockenem Chlorgas ausgesetzt, verwandelten sich in 1,001 Chlorbarium, welche 59,923 Proc. Barium in diesem Rückstande anzeigen (die Rechnung giebt 60,08), woraus hervorgeht, daß sämtliches Jod als Chlorjod verflüchtigt war. Eben so verhält sich der Rückstand von jodsaurem Strontian.

Basisch überjodsaure Baryterde.

Es bleibt mir noch übrig, das durch Ammoniak aus der Auflösung des Glührückstandes gefällte basische Salz mit demjenigen zu vergleichen, welches man erhält, wenn man zu einer Auflösung von basisch überjodsaurem Natron in verdünnter Salpetersäure ein Barytsalz und Ammoniak setzt. Beide sind nach allem, was sich beobachten läßt, identisch. Das aus dem jodsauren Baryt erhaltene hatte, bei 100° getrocknet, durch Zersetzung mit Schwefelsäure einen Gehalt von 48,43 Proc. Baryt ergeben. Bei 150° hatte es 4,67 Proc. Wasser verloren.

I. 0,615 Grm. des aus basisch überjodsaurem Natron bereiteten Salzes verloren bei 150° 0,033 an Wasser, und verwandelten sich schon unter 200° grofsentheils in jodsauren Baryt.

0,5575 lieferten nach dem Abdampfen mit Schwefelsäure 0,41 schwefelsauren Baryt, = 0,269 Baryt.

II. 0,542 verloren unter denselben Umständen 0,026, und lieferten 0,398 schwefelsauren Baryt, = 0,26119 Baryt.

III. 0,363 wurden in Salpetersäure gelöst, und durch Fällung mit Schwefelsäure 0,262 schwefelsaurer Baryt, = 0,1719 Baryt, erhalten. Aus dem Filtrat wurde, obgleich ein Ueberschufs von Schwefelsäure vorhanden war, durch Ammoniak noch ein geringer Niederschlag erhalten, in welchem noch 0,002 Baryt enthalten waren.

Diesen Versuchen zufolge enthält das Salz

	aus jods. Baryt:	aus bas. überjods. Natron:		
		I.	II.	III.
Baryt	48,43	48,264	48,191	47,918
Ueberjodsäure	46,90	46,370	47,012	
Wasser	4,67	5,366	4,797	
	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>	

Hieraus folgt für das Salz eine Zusammensetzung aus 5 At. Baryt, 2 At. Ueberjodsäure und 5 At. Wasser, $= \text{Ba}^s \overset{\dots}{\text{J}}^2 + \text{H}^s$, für welche die Rechnung giebt:

Baryt	48,299
Ueberjodsäure	46,024
Wasser	<u>5,677</u>
	100.

Die Zusammensetzung $\text{Ba}^2 \overset{\dots}{\text{J}}$ giebt ganz andere Zahlenwerthe. Ist aber die erstere richtig, so muß bei der Fällung vom basisch überjodsauren Natron mit einem Barytsalze Säure frei werden. Da aber jenes in Wasser höchst schwerlöslich ist, und außerdem alkalisch reagirt, so gab ein deshalb angestellter Versuch kein befriedigendes Resultat; die Flüssigkeit war neutral.

Ich habe, wiewohl vergeblich, gesucht, diesem Salze durch Behandlung mit Ammoniak einen Theil der Säure zu entziehen und es in ein noch basischeres zu verwandeln. Schon oben wurde das Verhältniß nachgewiesen, welches die Multipla der Basis in den basischen Salzen der Ueberjodsäure beobachten.

II. Beschreibung einer Thermosäule für constante Ströme; von H. W. Dove.

Bei der gewöhnlichen Construction der für Leitungswärme bestimmten Thermosäulen, wie sie Nobili angegeben hat, endigen die abwechselnden Enden in zwei horizontalen Flächen. Diefs ist sehr unbequem, wenn man durch Thermometer die an den abwechselnden Enden stattfindende Temperatur messen, oder die Koch- oder Schmelzpunkte zweier Substanzen anwenden will. Das auf Taf. II Fig. 20 abgebildete Instrument, welches Parallelsäule heißen mag, beseitigt diesen Uebelstand. Ein horizontaler, 14 Zoll langer, 17 Linien breiter, durch einen Axenschnitt entstandener halber Cylinder *ab* von einer isolirenden Substanz ist mit 100 gebogenen Eisen- und Platindrähten bedeckt, welche seine Peripherie in der Weise berühren, daß alle Eisendrähte in einer rechts, alle Platindrähte in einer links gewundenen Spirale liegen, die zusammengeflochtenen, unten gleich weit hervorragenden Enden aber zwei der Axe des Cylinders parallele Linien bilden. Diese tauchen in zwei eben so lange, $7\frac{1}{2}$ Linien breite, hartgelöthete Messinggefäße *cd* und *ef*, zur Aufnahme des Oels oder einer Flüssigkeit, ein, unter welchen sich eben so lange Kästchen *gh* mit Schiebern *lm* befinden, um als Lampen zu dienen. Die Temperatur in den oberen Kästchen kann nun leicht durch Thermometer bestimmt werden. Die Enden des Eisendrahtes sind um einen Kupferstift *n*, die des Platindrahtes um einen Stift *o* gewickelt, und bilden die Pole der Säule. Die Klemmschrauben an denselben sind dazu bestimmt, die Enden des schließenden Leiters aufzunehmen. Diese Construction bietet außerdem den Vortheil, daß man durch Verschieben der Kästchen eine beliebige Anzahl Paare in Wirksamkeit setzen kann, wobei die ausfallenden Paare als verlängerte Poldrähte dienen. Eine Holzleiste *pq* an der oberen Seite des Cylinders drückt die Drähte fest. Die Dicke des Eisendrahts ist $\frac{1}{3}$, die des Platindrahts $\frac{1}{6}$ Linie. Der Mechanicus Martin hieselbst hat diesen Apparat mit großer Sorgfalt ausgeführt.

III. Ueber das Sulphosinapisin, das Erucin, den scharfen Stoff und die Säure des weissen Senfs; von Eduard Simon in Berlin.

Die Methode, die ich befolgte, um das Sulphosinapisin aus dem weissen Senfsaamen zu scheiden, habe ich Bd. XXXXIII S. 651 dieser Annalen mitgetheilt, und zwar bei der Gelegenheit, als ich auf den Unterschied zwischen dem Sulphosinapisin des weissen Senfes (*Sinapis alba*) und dem Sinapisin des schwarzen Senfes (*Sinapis nigra*) aufmerksam machte. Der weisse Senf giebt, wie schon gesagt, dem Spiritus, womit man ihn auszieht, keine Schärfe ab, man scheidet aber durch Weingeist Sulphosinapisin aus diesem Saamen. Die Bereitungsart dieser Substanz ist also ganz der Bereitung des Amygdalins der bittern Mandeln ähnlich, und das Sulphoninapisin ist, wie der Erfolg meiner heutigen Arbeit zeigen wird, eben so fertig im weissen Senfsaamen gebildet, wie das Amygdalin in der bitteren Mandel gebildet präexistirt. So groß aber die Aehnlichkeit dieser beiden Stoffe in der Art ihrer Gewinnung ist, so groß ist auch ihre Verschiedenheit im Verhalten gegen andere Körper, namentlich gegen Emulsin. Ich habe Bd. XXXXIII S. 404 dieser Annalen mitgetheilt, auf welche Weise ich mir Emulsin aus sechs verschiedenen Saamen bereitet habe. Alle diese Emulsine erzeugen mit Amygdalin ätherisches Mandelöl und Blausäure, auf das Sulphosinapisin wirkt aber keins dieser Emulsine. Da ich aber noch immer wähnte, das Sulphosinapisin sey das Schärfe erregende Princip des Saamens, so wie das Amygdalin das erregende Princip des ätherischen Mandelöls ist, so schien es mir wichtig, die Natur des scharfen Stoffes desselben kennen zu lernen, und ging ich von der Ansicht aus, daß ein Mit-

tel aufzufinden seyn müsse, wodurch dieser scharfe Stoff in Sulphosinapisin, oder dieses letztere in scharfen Stoff umzuwandeln sey. Ich hatte bei Uebernahme dieser so sehr mühsamen Arbeit nur *diese* Absicht, weshalb ich manches, was in dieser Untersuchung noch zu thun ist, wie z. B. die Bestimmung der Salze, welche die Säure bildet, die nähere Bestimmung des Erucin etc., für jetzt unberücksichtigt gelassen habe.

Wenn man weissen Senf in einer Destillirblase vermittelst Dämpfe destillirt, so hat das übergehende Wasser, die Menge des Saamens mag noch so groß seyn, einen durchaus faden Geruch und Geschmack, und es findet sich auch nicht die geringste Spur von ätherischem Oele im Destillate. Oeffnet man das Destillationsgefäß, so hat der schleimige Rückstand alle im Saamen befindliche Schärfe verloren; und man überzeugt sich sehr leicht, daß die Hitze in Verbindung mit Wasser eine Zersetzung des scharfen Stoffes hervorgebracht habe.

Macht man eine Emulsion von einem Viertelpfund weissen Senfs mit einem Quart Wasser und preßt sie durch ein leinenes Tuch, so hat die entstandene Milch die ganze Schärfe des Saamens. Erwärmt man sie, um sie zu concentriren, so geht, wenn selbst der Kochpunkt noch lange nicht erreicht ist, alle Schärfe fort, ohne daß man mit irgend einem Sinne das Entweichen eines scharfen Dampfes gewahrt; mithin ein abermaliger Beweis, daß Hitze in Verbindung mit Wasser eine Zersetzung der Schärfe veranlaßt hat.

Gießt man zu einer Emulsion (wie oben bereitet) Spiritus oder eine ganz dünne Lösung von kohlen saurem Kali, so ist die Schärfe im Augenblick zerstört, ohne daß dieselbe durch Säure wieder herzustellen ist, mithin wirken auch diese Gegenstände zersetzend auf den fraglichen Stoff.

Versucht man eine Emulsion von weissem Senf zu filtriren, was wegen der schleimigen Beschaffenheit der-

selben sehr langsam geht, so läuft ein fades saures Wasser ab, das Emulsin auf dem Filtrum hat Schärfe, aber so wie es an der Luft austrocknet, ist alle Schärfe verschwunden; mithin ein Zeichen, dafs auch die Atmosphäre zerstörend auf den fraglichen scharfen, an Emulsin gebundenen Stoff wirkt.

Eine Emulsion unter der Luftpumpe getrocknet, liefert dieselben Resultate, und eignet sich, der kleinen Mengen halber, nicht zu Versuchen. Ich schlug daher folgenden Weg ein, um die Emulsion rasch zu trocknen:

Ich legte 24 Bogen höchst loses graues Löschpapier auf einander, über dasselbe breitete ich ein großes Stück Leinwand aus. Auf diese gofs ich ein Quart Emulsion von weifsem Senf, bedeckte das Ganze darauf mit einem anderen leinenen Tuche, und auf dies obere Tuch legte ich so viel trockne Waschschwämme, wie darauf Platz hatten. Sowohl das unterliegende Papier, wie die überliegenden Schwämme, die überdies oft mit den Händen ausgedrückt wurden, zogen nun die Feuchtigkeit aus der Emulsion begierig an, und ich hatte auf diese Weise in kurzer Zeit eine, bei ziemlichem Luftabschlufs getrocknete Masse; aber so wie diese ganz trocken war, war auch die Schärfe verschwunden.

Aus allen diesen misslungenen Versuchen sah ich, dafs der scharfe Stoff sehr leicht einer Zersetzung unterliege. Weingeist giebt dem weifsen Senfsaamen keine Schärfe, dies war mir durch die Bereitung des Sulphosinapisin bekannt; ich wandte mich daher zum Aether.

Weil aber bei Behandlung eines ölreichen Saamens mit Aether das fette Oel viele Schwierigkeiten macht, indem es sich ebenfalls darin löst, so liefs ich eine Quantität zermahlenden Senf im Wasserbade erwärmen, und darauf in einer Schraubenpresse tüchtig abpressen. Nachdem diese letzte Operation nochmals wiederholt war, hatte ich ungefähr 25 Proc. eines hellgelben, geschmacklosen, fetten Oels; dieser möglichst gut entölte Saamen

wurde nun gestossen und zwei Mal mit Aether ausgezogen, der Aether nach dem Abpressen und Filtriren im Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand im Destillations-Cylinder bestand aber fast nur aus fettem Oele; ich erhielt auf diese Weise etwa noch 5 Proc. Da der Saamen durch das Erwärmen den höchsten Grad von Trockenheit erlangt hatte und beim Einweichen in Wasser sehr scharf wurde, so befeuchtete ich nun das Ganze mit Wasser und zog diese angefeuchtete Masse vermittelst Aether aus, die ich, um demselben mehr Eingang zu verschaffen und um die Masse besser pressen zu können, mit Hechsel (geschnittenem Roggenstroh) vermengte. Der Aether wurde auch augenblicklich so scharf, daß, als mir Etwas davon über die Hand lief, dieselbe rosenartig entzündet wurde und mir mehrtägige heftige Schmerzen verursachte. Nachdem der Aether das erste Mal abgeprefst war, zeigte der Saamen noch Schärfe auf der Zunge; deshalb wurde das Ausziehen mit Aether nochmals wiederholt, worauf er aller Schärfe beraubt war. Der Aether wurde nun abdestillirt; in dem Destillations-Cylinder blieb eine extractartige Masse von so großer Schärfe, daß ich sie nur mit dem Weichharz des Pfeffers vergleichen kann, ich glaube sogar, daß sie dasselbe an Heftigkeit noch um Vieles übertrifft. Hiermit hatte ich gewissermaßen die erste mir gestellte Aufgabe gelöst; die Schärfe des Saamens, die ihm das Wasser gegeben, war gewissermaßen isolirt da.

Wenn man Senfsaamen, dem man, wie oben, mittelst Wasser Schärfe gegeben und diese Schärfe mittelst Aether genommen hat, hernach mit Alkohol von 90 Proc. nach Tralles auszieht, so kann man aus dieser weingeistigen Tinktur noch Sulphosinapisin krystallisiren; denn dieser letztere Stoff ist, wie bekannt, in Aether nicht löslich, man erhält es sogar sehr frei von fettem Oele, dagegen sehr innig mit Zucker vermischt, der die Krystallisation des Sulphosinapisins sehr erschwert. Der Spi-

ritus wird nämlich, da der Aether sehr wenig Wasser auszieht, durch das Wasser, welches, nach Absonderung der Schärfe, noch ganz im Senf enthalten ist, sehr geschwächt, und wird als schwacher Spiritus sehr gut zur Lösung des Zuckers geeignet. Die Zerstörung desselben mittelst Ferment, wie dieß Liebig und Wöhler beim Amygdalin thun, hat mir nicht gelingen wollen; ich setze auch deshalb bloß auf die Erfahrung, daß Senf, der seiner Schärfe beraubt ist, noch Sulphosinapisin giebt, großen Werth, weil es beweist, daß Sulphosinapisin nicht scharfen Stoff erzeugen, oder umgekehrt, man den scharfen Stoff nicht zu Sulphosinapisin umwandeln kann, wie ich mir dieß früher vorgestellt hatte, und welches eigentlich den zweiten Theil der mir gestellten Aufgabe ausmachte. Daß sie indeß in einer wichtigen Beziehung zu einander stehen, wird sich weiter unten ergeben.

Uebergießt man trocknen, von Oel befreiten weißen Senf mit absolutem Alkohol, so wird die Flüssigkeit weder sauer noch scharf.

Uebergießt man eben solchen Senf, statt mit Alkohol, mit Wasser, so wird er augenblicklich nicht allein sehr sauer, sondern auch sehr scharf.

Nimmt man trocknem weißen Senf mittelst Alkohol alles Sulphosinapisin ¹⁾, so wird ein solcher Senf, wenn der Alkohol ganz ausgepresst und ausgetrocknet ist, beim nachmaligen Befeuchten mit Wasser weder sauer noch scharf.

Es geht also aus diesen Versuchen hervor, daß Was-

- 1) Um den Senf ganz vom Sulphosinapisin zu befreien, thut man am besten, man befeuchtet ihn nur stark mit Alkohol, und läßt den Spiritus jedesmal, wenn er einige Zeit mit dem Saamen in Berührung gewesen ist, in einer Schraubenpresse abpressen. Dieß Verfahren, welches eher zum Ziele führt, als wenn man jedesmal viel Alkohol anwendet, muß so oft wiederholt werden, bis der Saamen erschöpft ist, das heißt, bis Alkalien dem Saamen nicht mehr das bekannte Sulphosinapisin-Gelb geben, oder bis der Saame, in Wasser aufgeweicht, nicht mehr scharf wird.

ser sowohl wie Sulphosinapisin, aber das Eine nicht ohne das Andere, zur Erzeugung des scharfen Stoffes und der Säure wirksam sind. Ehe ich mich aber darüber ausspreche, wie dieß geschieht, gehe ich zum scharfen Extract zurück.

Das aus angefeuchtetem, entöltem, weißem Senfsaamen mittelst Aether bereitete scharfe Extract ist sehr sauer. Löst man es gleich, nachdem der Aether abdestillirt ist, in Spiritus, so erleidet es bald eine Veränderung, indem es deutlich anfängt nach Schwefelwasserstoffgas zu riechen, dessen Anwesenheit ein mit Bleisolution bestrichenen Papier zu erkennen giebt. Gerade in der leichten Zersetzbarkeit dieser Substanz liegt aber die Schwierigkeit der Untersuchung, und hat es wohl auch hierin seinen Grund, daß man, bei öfters ganz gleich geleiteten Wiederholungen dieser Arbeit, von einander abweichende Resultate erhält.

Setzt man dieß in Spiritus gelöste scharfe Extract der Luft aus, so entstehen, wenn der Spiritus verdampft, zwei Flüssigkeiten, eine obenauf schwimmende wässrige, welche sehr sauer ist, und eine weichharzige braune scharfe Masse, die den Boden der Schale bedeckt. Trennt man sie und schüttelt die braune Harzmasse ferner mit Wasser, so kann man ihr einen großen Theil Säure nehmen, jedoch gelingt die völlige Abscheidung der Säure mit bloßem kaltem Wasser nicht. Eher erreicht man diesen Zweck, wenn man die Flüssigkeit erwärmt, wobei sich ein ekelhafter schwefelartiger, auf eine Zersetzung deutender Geruch entwickelt; und noch schneller geht die Entsäuerung des Extracts vor sich, wenn man dem Wasser ein Alkali zusetzt. Ist die Entfernung der Säure genau betrieben, so hat das Extract, es sey durch heißes Wasser, oder durch ein Alkali entsäuert, mit der Säure auch alle Schärfe verloren. Besonders wichtig ist aber der Umstand, daß dieß scharfe Extract

im scharfen und sauren Zustande beim Kochen mit Königswasser durch Baryt eine große Menge Schwefel zu erkennen giebt, während das seiner Schärfe beraubte Harz auch nicht eine Spur Schwefel mehr enthält, mithin beruht die Schärfe auf einer Schwefelverbindung, und indem diese durch Luft, durch nasse oder trockne Hitze, oder durch ein Alkali zersetzt wird, wird das Extract sowohl wie der Senf selbst entschärft, wodurch sich die sonderbaren Erscheinungen erklären, die ich beim Eingang meiner heutigen Bemerkungen über Senf-Destillationen und Emulsionen mitgetheilt habe. — So unwahrscheinlich es klingt, daß eine Schwefelverbindung die Ursache der Schärfe seyn soll, so kann ich dieß doch durch mehrere Beispiele, selbst bei anderen Pflanzenstoffen, darthun. Wenn man das ätherische Oel des schwarzen Senfs (*Sinapis nigra*) mit einem feuerbeständigen Aetzalkali erhitzt, so wird dem Oel alle Schärfe geraubt; die übrigbleibende krystallinische Substanz, über die ich seiner Zeit beim Sinapisin mehr mittheilen werde, ist meines Dafürhaltens nichts weiter als entschwefeltes Senföl, aber ohne alle Schärfe. Das Sinapisin des schwarzen Senfes giebt nur mit dem schwefelhaltigen Emulsin desselben Saamens Senföl; den Grund davon suche ich darin, daß den Mandel- und Mohn-Emulsionen der Schwefel fehlt. Der Meerrettig (*Cochlearia armoracea*) verdankt seine Schärfe sicherlich nicht der darin befindlichen kleinen Menge ätherischen Oeles, denn wenn diese Wurzel im zerriebenen Zustande nur einige Stunden der Luft ausgesetzt wird, so verliert sie den größten Theil ihrer Schärfe, und behält nur so viel, wie das ätherische Oel hervorbringt ¹⁾. Die Schärfe der Zwiebeln, des

1) Sollte nicht auch der überriechende Athem, den diese Wurzel bei Denjenigen, die sie genießen, hervorbringt, in der Schwefelverbindung zu suchen seyn? Auch habe ich bemerkt, daß die blanken Destillationsgefäße, worin Meerrettig destillirt wird, durch ihr Beschlagen deutlich Schwefel zu erkennen geben.

Schwefelkohlenstoffes, der Zeise'schen Xantogen-Säure verdienen hier wohl mit Recht Erwähnung.

Hat man das scharfe ätherische Extract des weissen Senfes von Säure und Schärfe befreit, so ist der Rückstand ein in Aether und Alkohol lösliches Weichharz, welches nicht krystallisirt, und überhaupt keine interessanten Eigenschaften weiter zeigt.

Löst man das scharfe Extract nicht in Alkohol gleich nachdem der Aether abdestillirt ist, wie dieß oben geschehen ist, sondern läßt es in einer offenen Schale stehen, so erzeugen sich kleine harte Pünktchen darin, die sich nach einigen Tagen völlig ausgeschieden haben; ich glaubte dieß sey Sulphosinapisin, welches sich in der großen Menge Aether mit aufgelöst hätte; indeß wurde ich eines Anderen belehrt, als ich sah, daß diese Pünktchen beim nachherigen Auflösen des Extractes in Spiritus auf dem Filtrum zurückblieben.

Sulphosinapisin ist bekanntlich in Wasser, Salmiak, Spiritus, in Weingeist, in Säuren, in Aetz- und kohlen-sauren Alkalien löslich, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Terpenthinöl unlöslich, färbt Eisensolutionen roth, wird von Alkalien intensiv gelb gefärbt, und enthält Schwefel. Der neue Körper, für den ich den Namen *Erucin* vorschlage, ist in Wasser und Salmiakspiritus unlöslich, in Spiritus nur bei starkem Kochen löslich, leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Terpenthinöl, wird von Alkalien, worin er sich nicht löst, nicht gelb gefärbt, ertheilt den Eisensolutionen keine rothe Farbe und enthält keinen Schwefel. Um ihn rein zu erhalten, befreit man ihn durch Bespritzen mit Alkalien auf dem Filtrum vom Weichharz, hierauf löst man ihn in spiritushaltigem Aether, läßt diesen an der Luft verdampfen und befreit ihn von der spiritushaltigen Mutterlauge, sammelt ihn auf einem Filtrum und bespritzt ihn mit Salmiakspiritus, wodurch auch die letzten Spuren von anhängendem Sulphosinapisin entfernt werden. Er fällt aus

der ätherischen Lösung als ein feines gelbweisses Pulver, ohne krystallinisches Gefüge, nieder. Welche Rolle er bei der Senfzersetzung spielt, vermag ich nicht zu entscheiden; mein Vorrath ist noch sehr gering, und habe ich es nur bei der letzteren Bearbeitung des Saamens isolirt erhalten, indem ich es bei den früheren, wo ich ihn für Sulphosinapisin hielt, nicht beachtet habe.

Die Säure des Senfes erhält man, wie schon gesagt, durch Behandeln des scharfen ätherischen Extracts mit Wasser. Sie ist früher wegen ihrer Reaction auf Eisen für Schwefelblausäure gehalten worden, sie unterscheidet sich aber von dieser besonders dadurch, dass sie nicht destillirbar ist, weshalb sie die ihr später gegebene Benennung: Schwefelsensäure, vollkommen verdient; aber ihre Krystallisationsfähigkeit ist, glaube ich, nirgend erwähnt. Um sie zu krystallisiren, dampft man die wässrige Lösung bei höchst gelinder Wärme zur Trockne. Bei etwas zu hoher Temperatur zeigt der stechende Geruch von schweflichter Säure sogleich eine Zersetzung. Ist dieß Abdampfen aber gehörig vorsichtig ausgeführt, so befreit man nur die erhaltene trockne röthliche Masse durch Aether vom Weichharz; die Säure löst sich schwerer in Aether, bleibt zurück, und wird aus Alkohol, worin sie sehr löslich ist, krystallisirt.

Diese Säure wirkt gleich dem Sulphosinapisin auf Eisen, weshalb beide Substanzen früher für identisch gehalten wurden, indess fehlt bei der Säure die gelbe Reaction durch Alkalien, und überdies ist Sulphosinapisin kein saurer, sondern ein indifferenter Körper; es lässt sich aber aus der angeführten Aehnlichkeit zwischen Sulphosinapisin und Schwefelsensäure vermuthen, dass beim Befeuchten des Senfes die letztere aus ersterem gebildet werde. Ich habe eine grosse Menge von Versuchen gemacht, und keine Mühe gescheut, diese Umwandlung darzuthun; indess giebt mir der Erfolg der Versuche nicht das Recht, dieselbe (wodurch eine Zersetzung des Was-

sers bedingt würde) zuversichtlich auszusprechen. Säuren, womit man das Sulphosinapisin behandelt, lassen diesen Stoff entweder wieder unverändert abscheiden, oder es erfolgt, wie z. B. bei der Salpetersäure, wo der Schwefel der Substanz gesäuert wird, eine totale Entmischung; Alkalien wirken eben so. Eine Lösung des Sulphosinapisins in Wasser wird zwar durch die Pole einer galvanischen Säule, indem das Wasser zersetzt wird, gesäuert, indess bedarf es noch sehr der Bestätigung, ob es Schwefelsensäure ist. Alle Versuche, die ich anstellte, um die Säure in Sulphosinapisin zu verwandeln, blieben ebenfalls ohne Erfolg. Wenn man das saure scharfe Senfextract aus einer Retorte destillirt, so geht eine Säure über, die auf Eisen wie Schwefelsensäure wirkt, indess ist diese Säure nur ein Product der durch starke Erhitzung bewirkten Zersetzung. Man bemerkt deshalb in den verschiedenen Perioden der Destillation anfangs Schwefelwasserstoffgas, späterhin schweflichte Säure und zuletzt Ammoniak in so großer Menge, wie man bei der trocknen Destillation einer thierischen Substanz erhält; dies beweist, daß man es mit einem stickstoffhaltigen Körper zu thun hat, und es wäre wohl möglich, daß beim Schärfen des Senfes durch Wasser sich ein Körper, ähnlich der Zeise'schen Xanthogensäure, bilde, wenigstens sind alle Bestandtheile derselben zugegen. Daß diese frisch bereitete Xanthogensäure auf Eisen röthend wirkt, und eine dem Senf ähnliche Schärfe hat, giebt dieser letzten flüchtigen Bemerkung einige Wahrscheinlichkeit.

Es geht mithin aus meiner Untersuchung des weißen Senfs als erwiesen hervor:

1) Daß die Schärfung dieses Saamens, obgleich sie durch Wasser erregt und durch Spiritus verhindert wird, auf ganz anderen Principien beruht, als die Schärfung des schwarzen Senfs durch Wasser.

2) Daß das Sulphosinapisin nicht, wie ich es ver-

mithete, dem Amygdalin oder Sinapisin des schwarzen Senfes analog sey, indem durch Emulsin kein ätherisches Oel daraus gebildet wird.

3) Dafs weißer Senf, nachdem ihm Sulphosinapisin genommen ist, durch Wasser weder scharf noch sauer wird.

4) Dafs dagegen Sulphosinapisin und Wasser gemeinschaftlich wirken müssen, um Schärfe und Säure zu erzeugen.

5) Dafs die Schärfe in einer Schwefelverbindung besteht.

6) Dafs ein bis jetzt unbeachteter neuer Körper, Erucin, darin enthalten ist.

Unbewiesen, aber dennoch wahrscheinlich ist es, dafs beim Befeuchten des Saamens mit Wasser eine Zersetzung des letzteren erfolgt, dafs das Sulphosinapisin die Schwefelsensäure bilde, während die übrigen Bestandtheile des Wassers und des Senfes zu einer scharfen Kohlenschwefelwasserstoff-Verbindung zusammentreten.

IV. *Ueber die Schwingungen der Luft in cylindrischen Röhren; von William Hopkins.*

(Schluss von S. 272.)

II. Experimenteller Theil.

23) Ich werde nun die Versuche beschreiben, welche ich angestellt habe, um die verschiedenen Theorien über diesen Gegenstand dem Prüfstein der Erfahrung zu unterwerfen. Die Erregung von Schallwellen in einer Röhre geschieht gewöhnlich, entweder indem man einen Luftstrom quer über das offene Ende leitet, wie beim Anblasen einer Flöte; oder mittelst einer schwingenden Zunge, wie bei allen Zungen-Instrumenten, oder

indem man ein offenes Ende der Röhre dicht an die Oberfläche eines schwingenden Körpers bringt. In den beiden ersten Fällen scheint es schwer begreiflich, daß jedes Theilchen in dem äußersten Querschnitt der Luft in der Röhre, da wo die Bewegung ursprünglich erregt wird, eine gleiche Ablenkung erfahren könne, eine Bedingung, die, wenigstens als angenähert vorhanden, bei allen unseren mathematischen Untersuchungen über diesen Gegenstand vorausgesetzt wird. Diese Unregelmäßigkeit der Bewegung wird sich ohne Zweifel bis zu einigem Abstände in der Röhre erstrecken, und es ist unmöglich zu sagen, wie sie selbst in denjenigen Theilen der Röhre, in denen die Bewegung gleichförmiger geworden seyn mag, auf die Erscheinungen wirken werde. In dem zweiten Fall muß sogar beständig ein Luftstrom durch die Röhre gehen, ein Umstand, der in unserer Analyse des Problems nicht betrachtet wird. Mag dieß wesentlichen Einfluß haben auf die beobachteten Erscheinungen oder nicht, so muß doch jedenfalls die Gefahr einer Störung aus solcher Quelle vermieden werden, wenn unsere Versuche über die Wahrheit einer Theorie entscheiden sollen, welche Phänomene von so delicateser Natur wie die unserer gegenwärtigen Untersuchung erklären will. Die dritte der oben angeführten Methoden ist jedoch gänzlich frei von dem letzten Einwurf, kann auch fast ganz von dem ersteren befreit werden, und daher wurde sie hier befolgt.

24) Der Apparat ist sehr einfach. Fig. 9 Taf. I (des *vorhergehenden* Bandes) ist eine Abbildung desselben. Eine Scheibe gewöhnlichen Fensterglases ist in der Mitte durch eine Zange in horizontaler Lage gehalten. *AB* ist eine Glasröhre, in deren oberem Ende eine kurze Messingröhre eng anschließend sitzt, so daß durch Verschiebung derselben die ganze Röhre *AB* nach Belieben verlängert oder verkürzt werden kann. Inner-

halb der Röhre ist ein kleiner Messingrahmen ¹⁾, über welchen eine zarte Membran ausgespannt worden, mittelst eines feinen Drahts oder Fadens an das obere Ende der Röhre so aufgehängt, daß er nach Belieben hinaufgezogen oder hinabgelassen werden kann. Die übrigen Theile des Apparats dienen nur zur bequemen und genauen Aufstellung der Röhre und Glasscheibe.

25) Die Luft in der Röhre wird in Schallschwingungen versetzt, mittelst der Glasscheibe, die durch gleichförmiges Streichen mit einem Violinbogen auf einer Kante, senkrecht gegen ihre Ebene, zum Vibriren gebracht wird. Die Schwingungsbewegung der Luft wird der in der Röhre aufgehängten Membrane mitgetheilt, und der Grad der Bewegung wird angezeigt durch das Hüpfen einer auf sie gestreuten kleinen Menge leichten und trocknen Sandes ²⁾. Gesetzt die Röhre sey offen am oberen Ende *B* und die Membran sey fast bis zu diesem Ende hinaufgezogen. Zeigt der Sand, während des Schwingens der Scheibe, eine bedeutende Bewegung, so lasse man die Membran langsam herab, dann wird man eine Stelle finden, wo der Sand wenig oder keine Bewegung hat; dieß deutet das Daseyn eines *Knotens* daselbst an. Läßt man die Membrane weiter hinab, so wird der Sand wieder heftig erschüttelt werden; darauf kommt wieder eine Stelle von Ruhe (oder wenigstens einem Vibrationsmini-

1) Fig. 10 zeigt diesen Rahmen mit der Membran *ab*, welche *gestimmt* oder für die einem gewählten Ton entsprechenden Schwingungen in verschiedenem Grade empfindlich gemacht ist, entweder durch Aenderung der Spannung mittelst des kleinen Cylinders *b*, um welchen das Ende der Membran gewickelt ist, oder durch Aenderung der Länge des schwingenden Theils mittelst Verschiebung des kleinen Stegs *cd*.

2) Dieß ist die Methode, welche Savart anwandte, in Fällen, wo er wünschte die Intensität der Schallschwingungen in der Luft zu ermitteln.

zum) und so fort bis zum unteren Ende der Röhre. Dieser Wechsel von Punkten der Ruhe und Bewegung kann natürlich nur stattfinden, wenn die Röhre im Vergleich zur Länge einer von der schwingenden Scheibe erregten Undulation lang genug ist, um diese annehmen zu können. Auf diese Weise ergab sich, daß die Knotenpunkte unter sich gleiche Abstände hatten, und daß der Abstand des obersten vom oberen Ende der Röhre *kleiner* war, als die Hälfte des zwischen den Knoten. Diefes ist unabhängig von der Länge der Röhre. Diese Resultate stimmen mit unserer Theorie überein (§. 22. I.), aus welcher erhellt, daß dieser constante Abstand zwischen zwei benachbarten Knoten gleich $\frac{1}{2}\lambda$ seyn muß.

Nennen wir $\frac{1}{4}\lambda - C$ den Abstand des oberen Knoten vom Ende *B*, so bezeichnet *C*, was ich *Verschiebung* der Knoten genannt habe.

Hat man die Membran sehr empfindlich gemacht, indem man sie zu dem Ton der schwingenden Platte genau abstimmte, so zeigt sie an den Knoten keine vollkommene Ruhe, sondern ein Schwingungs-Minimum, was ebenfalls mit unserer Theorie übereinkommt (§. 22. III.). Es ist jedoch schwierig, mit solcher Membran die Lage der Knoten genau zu ermitteln, und ihre Empfindlichkeit müßte verringert werden, bis auf ihr, wenn sie sich gerade an dem Ort eines Knoten befindet, der Sand vollkommen in Ruhe bleibt. Macht man die Membran noch weniger empfindlich, so erscheint sie auf einer gewissen Strecke zu beiden Seiten eines Knoten in Ruhe, und die Lage eines Knoten wird dann ermittelt, indem unmittelbar über und unter demselben die Punkte beobachtet, an welchen die Bewegung des Sandes eben merklich ist. Der Punkt in der Mitte zwischen beiden wird dann natürlich der Knoten seyn.

Gesetzt nun, die Länge der Röhre sey ein *ungerades* Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$, und die Membran habe einen solchen Grad von Empfindlichkeit, daß sie nur an dem

Ort des Knotens oder sehr wenig davon entfernt in Ruhe bleibe. Nachdem man sie in diese Lage gebracht hat, werde die Messingröhre, am oberen Ende der Glasröhre, um eine Strecke kleiner als $\frac{1}{4}\lambda$ hinaufgeschoben. Während dadurch die Länge der ganzen Röhre vergrößert worden, ist der Abstand der Membran vom oberen Ende unverändert geblieben, und diese Membran wird also noch an einem Knoten befindlich seyn. Setzt man nun die Scheibe in Schwingung, so wird die Membran vollkommen in Ruhe bleiben, nicht allein in dieser Lage, sondern auch in einer bedeutend über oder unter dem Knoten, wenn nur die neue Länge der Röhre dieselbe bleibt. Diefß deutet auf einen geringeren Grad von Bewegung in der Röhre in diesem Fall als in dem früheren; und man findet, daß die Intensität der Schwingung in der *offenen* Röhre am schwächsten ist, wenn die Röhrenlänge etwas kleiner ist als ein *gerades* Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$, oder gleich $2m \cdot \frac{1}{4}\lambda - C$; daß sie dagegen größer wird, so wie jene Länge etwas kleiner als ein *ungerades* Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$, oder gleich wird $(2m' + 1) \cdot \frac{1}{4}\lambda - C$, wo m und m' ganze Zahlen sind (§. 22. V.). Diese Abnahme der Bewegung ist auch sehr deutlich, wenn die Membran an die Stellen der Röhre gebracht wird, wo die Bewegung am merklichsten ist. In allen Fällen ist jedoch die Entfernung der Knoten von B unabhängig von der Länge der Röhre.

28) Nimmt man statt der offenen Röhre eine bei B geschlossene, so beobachtet man denselben Wechsel von Punkten größter und kleinster Schwingung, und (wenn man die Scheibe auf dieselbe Weise wie zuvor schwingen läßt) genau in denselben Abständen von einander, wie in der offenen Röhre; allein der Abstand des oberen Knotens von dem geschlossenen Ende der Röhre ergibt sich nun $= \frac{1}{2}\lambda$, gleich dem Abstand zwischen den Knoten. Verfährt man wie zuvor, so findet man auch, daß die Vibrationen die größte Stärke

haben, wenn die Röhrenlänge ungefähr einem Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ gleich ist, und die kleinste, wenn diese Länge gleich einem ungeraden Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$. Auch finde ich, daß die Schwingungen in den Knotenpunkten stärker sind in der offenen Röhre als in der geschlossenen.

29) Bei Anstellung der obigen Versuche über die Intensität der Schwingungen in der Röhre muß natürlich darauf geachtet werden, den Einfluß jeder anderen Ursache als die besprochene, nämlich die Länge der Röhre in Bezug auf λ , möglichst zu vermeiden. Es ist vorausgesetzt worden, daß die Schwingung des unmittelbar unter der Mündung der Röhre befindlichen Theils der Scheibe stets dieselbe sey, was erfordert, daß die Röhre immer genau über denselben Theil der Scheibe gestellt werde. Dieser Theil muß auch ganz in einer und derselben *schwingenden Abtheilung* liegen; denn wenn eine Knotenlinie quer vor der Mündung vorüber ginge, so würden die Schwingungen, welche von den gegenüberliegenden Seiten dieser Linie ausgehen, entgegengesetzter Phase seyn, und daher einander im Verhältniß ihrer gegenseitigen Intensität aufheben. Theilt die Knotenlinie das unter der Röhrenmündung befindliche Stück der Scheibe in zwei gleiche Theile, in Theile von einander ähnlich schwingenden Segmenten, so wird die Interferenz so vollständig seyn, daß sie alle merkbare Bewegung in der Röhre zerstört ¹⁾. Diese Vorsicht

- 1) Es ist leicht, durch einen sehr *einfachen* Versuch einen *augenscheinlichen* Beweis von der Thatsache zu geben, daß die Vereinigung zweier starken Töne vollkommene Ruhe erzeugt. Man nehme eine gabelförmige Röhre ABA' (Fig. II Taf. I des *vorigen* Bandes), spanne über das offene Ende B eine feine Membran oder ein Stück Postpapier aus, und stelle dann die offenen Enden A und A' der gleichen und ähnlichen Arme CA und CA' über zwei in *gleicher Phase* schwingende Abtheilungen einer zum Ertönen gebrachten Scheibe. Ein wenig Sand auf die Membran bei B gestreut, wird sogleich zeigen, daß sie in starkem Schwingen begriffen ist. Nun stelle man A und A' über ähnliche Stücke von Abtheilungen der Scheibe, die in *entgegengesetzter Phase* schwingen; dann wird

sicht in Bezug auf die relative Lage der Knotenlinien zu der Röhrenmündung ist jedoch nur für die Intensität der Schwingungen von Wichtigkeit; auf die *Lage der Knoten* hat sie keinen Einfluss, aus dem einfachen Grunde, weil sie nicht auf den Werth von λ einwirkt.

30) Man nehme nun wieder die bei *B* offene Röhre und lasse den äußersten Querschnitt *A* beinahe mit der Fläche der schwingenden Scheibe zusammenfallen. Während die Scheibe durch Streichen mit dem Bogen zum Schwingen gebracht ist, verkürze oder verlängere man langsam die Röhre. Dabei wird man finden, dafs, so wie die Röhre gewissen Längen nahe kommt, die Scheibe mit geringerer Leichtigkeit schwingt, einen gröfseren Druck mit dem Bogen verlangt, und, nach Abhebung desselben, eine kürzere Zeit fort tönt. Zwischen gewissen Längen der Röhre ist es manchmal ganz unmöglich, die Platte in den Schwingungszustand zu versetzen, welchen sie doch bei anderen Längen so leicht annimmt. Die Schwingung, wenn sie überhaupt erzeugt wird, scheint, nach Abhebung des Bogens, fast plötzlich zu erlöschen, während sie bei Fortnahme der Röhre oder bei anderen Längen derselben mehrere Secunden lang hörbar bleibt. Diese Erscheinung tritt ein, jedesmal wenn die Länge der Röhre um $\frac{1}{2}\lambda$ zunimmt; und wenn l irgend eine Länge ist, bei welcher es fast unmöglich wird, die Scheibe in angegebener Weise in Schwingung zu versetzen, so wird $l + \frac{1}{4}\lambda$ die Länge seyn, bei welcher sie eben so leicht wie ohne die Röhre schwingt.

So weit sind diese Erscheinungen im Einklang mit der Theorie (§. 22. VI); allein, wenn wir die eben erwähnte Länge l untersuchen, so finden wir sie ganz in

der Sand vollkommen in Ruhe bleiben, zum Beweise, dafs die in entgegengesetzten Phasen durch *AC* und *A'C* entlang fortgepflanzten Wellen bei *C* so vollständig interferiren, dafs sie in *CB* keine Wellen mehr erzeugen. Mit anderen Worten: In diesem Fall wird die Röhre entlang zu der Mündung *B* kein Schall fortgepflanzt.

Widerspruch mit ihr. In der That findet man bei näherer Untersuchung der Umstände, daß der Werth von l in bedeutendem Grade abhängt von dem kleinen Abstände der schwingenden Platte von dem äußersten Querschnitt der Röhre, ein Umstand, den nichts bei unseren theoretischen Deductionen voraussehen liefs. Diefs wird aus den Resultaten des folgenden, mit einer *offenen* Röhre gemachten Versuchs hervorgehen:

Durchmesser der Röhre = 1,35 Zoll

Werth von $\frac{1}{2}l$ = 4,82 Zoll bei 63° F.

Lage der Mündung <i>A</i> .	Beob. Werth von l .	Theoret. Werth v. l .
So dicht als möglich an der Scheibe, ohne deren Schwingungen zu stören	12,25 Zoll	
Etwa $\frac{1}{16}$ Zoll von der schwingend. Scheibe	12,6	11,46 Zoll ¹⁾

31) Dieser Widerspruch zwischen den theoretischen und experimentellen Resultaten ist jedoch nur scheinbar. Er entspringt aus dem Umstande, daß eine der bei unserer mathematischen Untersuchung vorausgesetzten Bedingung nicht genau erfüllt, nämlich, nicht alle Gemeinschaft zwischen der äußeren Luft und der in der Röhre, am Ende zunächst der Platte, verhindert wurde. Und diefs ist leicht zu erweisen, wenn man das Ende der Röhre so nahe an die Scheibe bringt, als es ohne Störung der Schwingungen geschehen kann, und dann rings um den Rand der Röhre ein wenig Flüssigkeit bringt, welche durch ihre Adhärenz zu der Röhre und der Scheibe den Zwischenraum zwischen beiden ausfüllt und die Gemeinschaft mit der äußeren Luft verhindert. Wenn

1) Bei diesem Werth von l habe ich die *Verschiebung* der Knoten, welche nach Versuchen 0,59 Zoll beträgt, in Rechnung gezogen (siehe Tafel §. 36).

diese Vorsicht getroffen ist, so stimmen die Längen der Röhre, welche den erwähnten Erscheinungen entsprechen, genau mit der Theorie überein.

Das heisst: Die Schwingung der Scheibe wird nicht durch die Gegenwart der *offenen* Röhre gestört, wenn deren Länge etwas kleiner ist als ein *gerades* Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ oder gleich $2m \cdot \frac{1}{4}\lambda - C$, und nicht durch eine *verschlossene*, wenn deren Länge einem *ungeraden* Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ gleich ist. Nähern sich die Röhrenlängen aber Grössen, die um $\frac{1}{4}\lambda$ von den obigen Werthen abweichen, so wird es fast unmöglich, die Scheibe in Schwingung zu versetzen (§. 22. VI).

32) Es könnte zuerst wahrscheinlich scheinen, dass die Vernachlässigung dieser Vorsicht einigen Einfluss auf die Lage der Knoten und die übrigen Phänomene haben könnte. Diefs ist jedoch nicht der Fall, und wird einleuchten, wenn man sich erinnert, dass die Lage der Knoten von der *Periodicität* der Schwingungen oder dem Werthe von λ abhängt, welcher durch die Gemeinschaft mit der äusseren Luft bei A nicht ergriffen wird; wogegen die Kraft, welche sich dem Schwingen der Scheibe widersetzt, von den Verdichtungen und Verdünnungen der Luft in der Röhre an der Oberfläche der Scheibe abhängt, auf welche natürlich die oben erwähnte Gemeinschaft stark einwirken muss ¹).

33) Bei einer *geschlossenen* Röhre zeigen sich unter den obigen Umständen dieselbe Abweichung und Uebereinstimmung zwischen den Resultaten der Theorie und Erfahrung.

- 1) Es scheint nicht leicht, die obigen, bei nicht abgehaltenem Einfluss der äusseren Luft stattfindenden Erscheinungen zu erklären. Diefs gehört indess nicht unmittelbar zum Gegenstand des vorliegenden Aufsatzes, welcher den Zweck hat, die Identität der Resultate der Theorie und Erfahrung für die Fälle nachzuweisen, in denen die in der mathematischen Untersuchung vorausgesetzten Bedingungen experimentell erfüllt sind.

Die zuvor beschriebenen Erscheinungen stimmen mit denen, welche Hr. Willis beobachtet und in seinem Aufsatz über die *Vocalöne* beschrieben hat ¹⁾). Wegen ihrer Anstellungsweise sind jedoch diese Versuche (die einen von dem meinigen abweichenden Zweck hatten) nicht zur Bestätigung irgend eines unserer mathematischen Resultate geschickt.

34) Aus dem, was vorhin über die Schwierigkeit des Schwingens der Scheibe bei gewissen Röhrenlängen gesagt worden, geht hervor, wie man diese Erscheinung zur Bestimmung des Werthes von λ , der irgend einer besonderen Schwingungsart der Scheibe entspricht, benutzen kann, vorausgesetzt, daß sich jene Röhrenlängen mit Genauigkeit messen lassen. Diefs kann nun, fast so genau wie bei der Lage eines Knoten, durch die schwingende Membran geschehen, und folglich der Werth von λ gefunden werden. Denn wenn l_1 und l_2 zwei beobachtete Werthe von l bezeichnen, so haben wir:

$$\frac{\lambda}{2} = \frac{l_1 - l_2}{n},$$

worin n eine leicht zu bestimmende ganze Zahl ist (§§. 30. 31.).

35) Obschon ich oft Gelegenheit hatte, von der *Verschiebung* der in einer *offenen* Röhre gebildeten Knoten aus den ihnen durch die gewöhnliche Theorie angewiesenen Lagen zu sprechen, so habe ich doch noch nichts über die experimentelle Bestimmung dieser Gröfse gesagt. Der geradeste Weg dazu ist: die wirkliche Lage der Knotenpunkte mittelst der schwingenden Membran zu bestimmen; allein diese Methode ist unbequem, wenn der Durchmesser der Röhre klein ist, z. B. kleiner als einen Zoll. Die, welche ich brauchte, hielten meistens 1,3 bis 1,5 Zoll im Durchmesser. Bei größerem Durchmesser der Röhre ist ihr äußerster Querschnitt gemein-

1) *Transact. of the Cambridge Society, Vol. III p. 231.* (Diese Annalen, Bd. XXIV S. 397.)

lich zu breit, um ganz über ein und dasselbe schwingende Segment der Scheibe gestellt werden zu können, wie es immer wünschenswerth ist (§. 29); und bei viel kleinerem Durchmesser stellt sich die Unbequemlichkeit ein; dafs man die Oberfläche der Membran so klein machen mufs, weil sie sonst ein zu grofses Verhältnifs zum Querschnitt der Röhre bekäme, und dadurch die Schwingungen in der Röhre vielleicht wesentlich abändern könnte.

Der beste Weg zur Ermittlung der Lage der Knoten in Röhren, bedeutend kleiner als die erwähnten, ist die, durch welche im letzten Paragraph der Werth von λ bestimmt worden ist.

Sey nämlich l die Röhrenlänge, bei der die Scheibe sich am schwierigsten in Schwingung setzen läfst; dann haben wir, wenn die Röhre offen ist:

$$l = (2m + 1) \cdot \frac{1}{4}\lambda - C,$$

worin m eine ganze Zahl, welche bekannt seyn wird, wenn λ durch irgend eine der angeführten Methoden bestimmt worden ist. Die Gröfse C zeigt deutlich, wie stark der Abstand zwischen dem offenen Ende und dem nächsten Knoten von $\frac{1}{4}\lambda$ abweicht, oder drückt die *Verschiebung* aus. Diese Verschiebung ist nach obiger Gleichung:

$$C = (2m + 1) \cdot \frac{1}{4}\lambda - l$$

36) Die folgende Tafel zeigt die Gröfse dieser Verschiebung in einer Röhre von gegebenem Durchmesser für verschiedene Werthe von $\frac{1}{2}\lambda$, experimentell bestimmt. Die Lage der Knoten ward hiebei durch die in der Röhre aufgehängte Membran sorgfältig ermittelt:

Durchmesser der Röhre = 1,35 ¹⁾).

Werth von $\frac{1}{2}\lambda$ bei 63° F.	Abstand eines Knoten von B		Verschiebung der Knoten.
	berechnet.	beobachtet.	
2,044	{ 11,24 7,15	10,88 6,78	0,36 0,37
3,994	9,98	9,51	0,47
4,82	7,23	6,64	0,59
			Mittel: 0,365

Die obigen Werthe von λ wurden mittelst einer Membran bestimmt, in einer am oberen Ende geschlossenen Röhre von fast 100 Zoll Länge. Wenn der Abstand des Knotens vom geschlossenen Ende = b gefunden ist, muſs man haben:

$$n \cdot \frac{\lambda}{2} = b \text{ oder } \frac{\lambda}{2} = \frac{b}{n}.$$

Wenn nun der beobachtete Abstand b einem Fehler β unterworfen ²⁾ und daher $b \pm \beta$ der wahre Abstand ist, so haben wir:

$$\frac{\lambda}{2} = \frac{b}{n} \pm \frac{\beta}{2}.$$

Der Werth von β ist wahrscheinlich kleiner als $\frac{1}{20}$ Zoll, und bei der Bestimmung von z. B. dem ersten der obigen Werthe von $\frac{1}{2}\lambda$ war n etwa 45, so daſs der Werth von $\frac{1}{2}\lambda$ wahrscheinlich keinem Fehler von 0,001 Zoll unterworfen ist. Auch können wir, als ein Zeichen

1) Alle Maafse in Zollen.

2) Bei Bestimmung der Gröſse b muſs die Temperatur zur Zeit der Beobachtung sorgfältig aufgezeichnet werden, weil die Veränderung in der Schallgeschwindigkeit, welche eine Temperaturveränderung von selbst weniger als 1° F. bewirkt, hinlänglich ist einen sehr merklichen Unterschied in dem Werth von b hervorzubringen, da dieser Werth beinahe 100 Zoll beträgt.

Da der Abstand irgend eines gegebenen Knotens von dem oberen Ende der Röhre proportional ist der Wellengeschwindigkeit, so ist klar, daſs wir durch Beobachtung der, verschiedenen Temperaturen entsprechenden Werthe von b geradezu den Einfluss der Temperatur auf die Schallgeschwindigkeit ermitteln können. Diese Methode ist einer groſsen Genauigkeit fähig.

der Genauigkeit der Zahlen 10,88 und 6,78 in der dritten Spalte, bemerken, daß $10,88 - 6,78 = 4,10$ seyn muß $= 2 \cdot \frac{1}{2} \lambda$, was uns giebt $\frac{1}{2} \lambda = 2,05$, nur 0,006 von dem genaueren Werth abweichend. Der Fehler in den beiden Zahlen 10,88 und 6,78 beläuft sich wahrscheinlich nicht auf 0,01 und 0,02, und kann nicht 0,04 übersteigen. Mithin glaube ich, daß die äußerste Fehlergränze in den entsprechenden Zahlen der vierten Spalte nicht 0,05 überschreiten kann, und wahrscheinlich ist sie viel geringer. Dasselbe gilt von den Zahlen 0,47 und 0,59 in derselben Spalte.

Die obigen Resultate können demnach als hinreichend genau betrachtet werden, die Thatsache der Zunahme der Verschiebung mit Vergrößerung der Werthe von λ zu bestimmen, obwohl sie nicht genau genug sind, das Gesetz dieser entsprechenden Zunahme festzustellen.

Die Verschiebung hängt überdies nicht allein von dem Werth von λ ab, sondern auch von der GröÙe des Querschnitts der Röhre, wie folgende Tafel zeigt:

Werthe von $\frac{1}{2} \lambda$.	Durchmesser der Röhre $= 1,35$ $= 0,8$	
	Verschiebung.	
2,044	0,23	0,08
3,994	0,4	0,1

Diese Werthe der Verschiebung der Knoten sind erhalten nach der im §. 35 erwähnten Methode, als der besten für enge Röhren. Die Resultate in der zweiten Kolumne dieser Tafel müßten dieselben seyn, als die beiden ersten in der letzten Kolumne der vorhergehenden Tafel; allein diese Methode ist, glaube ich, einer größeren Fehlerhaftigkeit und Ungewißheit ausgesetzt als die frühere, und daraus ist ohne Zweifel die Abweichung entsprungen. Alle diese letzteren Resultate sind wahrscheinlich einem Fehler derselben Art unterworfen, sind zu klein, sowohl für weite als enge Röh-

ren. Doch lassen sie keinen Zweifel übrig, daß die Gröfse der Verschiebung von dem Durchmesser der Röhre abhängt.

Wichtig ist die Bemerkung, daß die Werthe von λ , bestimmt durch die Betrachtung, daß der Abstand zwischen zwei Knoten einem Multiplum von $\frac{1}{2}\lambda$ gleich seyn müsse, bei der weiten und der schmalen Röhre derselbe war, nämlich bei der ersteren, in der Tafel 2,05, sehr nahe übereinstimmt mit dem wahren Werth 2,044. Dies beweist, *daß der Abstand zwischen den Knoten unabhängig ist vom Durchmesser der Röhre, vorausgesetzt die Tonerregung geschieht im letzten Querschnitt überall gleichmäfsig.*

37) Vorhin habe ich bemerkt, daß in der Bewegung der Luft am Ende der offenen Röhre nichts Willkührliches oder Unbestimmtes liegen könne, sobald die Schwingungen daselbst nach einem bekannten Gesetz erregt worden sind. Wenn also unsere theoretische Kenntnifs von dem Gegenstand vollkommen wäre, so müßten wir bei unserer mathematischen Untersuchung ohne Zweifel die Ursache der besprochenen, in einer offenen Röhre, bei der reflectirten Welle stattfindenden Phasenverzögerung auffinden, falls diese wirklich die Ursache jener Verschiebung des ganzen Knotensystems ist, welche ich thatsächlich festgestellt habe. Unsere jetzigen Kenntnisse sind indess hiezu ganz unzureichend, und daher können wir nur vermuthen, was die Ursache jener Verzögerung der reflectirten Welle sey; doch bleiben jedenfalls unsere Formeln, mit den von mir darin angebrachten Abänderungen, getreue Darstellungen aller derjenigen Erscheinungen, welche deutlich durchs Experiment nachgewiesen werden können in den Fällen, auf welche unsere mathematische Untersuchung anwendbar ist. Ueberdies kann uns die Phasenverzögerung der reflectirten Welle nicht schwer begreiflich oder unwahrscheinlich

vorkommen, wenn wir voraussetzen, daß die von dem offenen Ende der Röhre ausgehende Welle eine gewisse Strecke vorrücken müsse, ehe sie bei Ausbreitung in die freie Luft diejenige Form annimmt, welche sie zuletzt annehmen muß, damit sie von jedem Punkt ihrer Bahn keine reflectirte Welle zurücksende. Bevor sie diesen Zustand erreicht, mag von jedem Punkte ihrer Bahn eine partielle Welle nach der Röhre reflectirt werden; und eine unbegrenzte Anzahl dieser reflectirten Wellen wird eine allgemeine reflectirte Welle bilden, deren Periode gleich ist der jeder ihrer componirenden Wellen, deren Phase aber im Vergleich mit einer unmittelbar vom Ende der Röhre reflectirten Welle verzögert seyn wird. Dies läuft auf unsere Annahme hinaus, daß eine gewisse Strecke außerhalb des Röhrenrandes eine Erschütterung (längs dieser Strecke in consecutiven Augenblicken wirkend) erfahre, und dadurch eine Welle gebe, die nach allen Richtungen divergirt, und folglich zum Theil in die Röhre zurückgeht.

Zur Verallgemeinerung unserer Untersuchungen im ersten Abschnitt habe ich noch erwogen, welchen Einfluß eine Phasenverzögerung in der vom *verschlossenen* Ende der Röhre reflectirten Welle auf die Lage der Knoten haben würde. Es scheint jedoch, als sey hierbei durch das beschriebene Verfahren keine Verschiebung der Knoten nachzuweisen. In der That stützt sich auch der einzige Grund zur Annahme einer Phasenverzögerung in diesem Fall auf die unvollkommene Analogie zwischen einer offenen Röhre und einer durch eine elastische Substanz verschlossenen. Beide Fälle sind inderdeß zu verschieden, um andere als vage Schlüsse aus solcher Analogie zu ziehen; und es ist klar, daß man bei der geschlossenen Röhre kein solches Raisonnement anwenden kann, wie vorhin bei der offenen gebraucht wurde. Wenn es in diesem Fall eine Verzögerung giebt,

so ist nur denkbar, daß sie aus einer Ursache entspringe, ähnlich der von Hrn. Willis vermutheten ¹⁾, nämlich, daß bei der Einwirkung zwischen dem elastischen Verschluss und der Luft eine *Zeit* nöthig sey zur Hervorbringung eines Effects. Dieß scheint mir jedoch in diesem Falle weniger wahrscheinlich als in dem von Hrn. Willis betrachteten, wo die Wirkung zwischen der Luft und dem vibrirenden Körper (eine Membran) *lateral* war statt *direct*, wie im gegenwärtigen Fall. Ich war nicht im Stande eine Anzeige von solchem Gesetz von Kraft in einer Verschiebung der Knoten in der verschlossenen Röhre zu entdecken, obwohl ich den Fall mit grosser Sorgfalt untersuchte, weil, meiner Meinung nach, jede Thatsache, welche auf die gegenseitige Action zweier elastischen Media an ihrer gemeinschaftlichen Oberfläche einiges Licht wirft, von Wichtigkeit seyn muß.

Die experimentellen Beweisführungen in dem vorhergehenden Theil dieses Abschnitts beruhen auf den Anzeigen der Membran, weil diese directer sind und über die Gültigkeit unserer Theorie bestimmter entscheiden als irgend ein anderes Kennzeichen, welches die Erscheinungen vielleicht darbieten. Wir haben gesehen, wie vollkommen die Resultate der Theorie mit den allgemeinen Angaben der Membran übereinstimmen, so wie auch mit dem auffallenden und scharf ausgeprägten Phänomen der Unmöglichkeit des Vibrirens der Scheibe, in gewisser Weise, mit Röhren von gewisser Länge. Es bleibt uns nur noch zu untersuchen übrig, wie weit unsere Theorie mit den Phänomenen der *Resonanz* übereinstimmt, in den Fällen, in welchen die in unserer mathematischen Untersuchung vorausgesetzten Bedingungen erfüllt sind, nämlich, wenn die Gemeinschaft zwischen der Luft aufserhalb und innerhalb der Röhre an der Oberfläche der Scheibe unterbrochen ist und die Erschütterung sich gleichmäfsig über die ganze Mündung erstreckt.

1) *Cambridge Transact. Vol. IV pt. III p. 346.*

In solchen Fällen scheint aus dem folgenden Satz hervorzugehen, daß die Intensität des Schalls proportional sey der der Luftschwingungen, wie sie von der Membran und von der Schwierigkeit oder Leichtigkeit des Vibrirens der Scheibe angezeigt werden (§§. 27, 31).

Die Resonanz der offenen Röhre ist kaum vernehmbar, wenn deren Länge etwas kleiner ist als ein gerades Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$, oder gleich $2m \cdot \frac{1}{4}\lambda - C$; ist diese Länge aber etwas kleiner als ein ungerades Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ oder gleich $(2m' + 1) \cdot \frac{1}{4}\lambda - C$, so nimmt die Resonanz zu, zuletzt so, daß sie unerträglich wird, und sich dieselbe Vibrationsart der Platte nicht mehr unterhalten läßt. Die Erscheinungen bleiben sich gleich, die Länge der Röhre mag in der Annäherung zu den oben erwähnten Werthen allmählig vergrößert oder verringert werden.

Ich war um so mehr erfreut über dieses Resultat, als sowohl die zuerst, ohne alle Unterbrechung der Gemeinschaft zwischen der inneren und äußeren Luft ¹⁾, von mir erhaltenen Resultate, wie auch die von früheren Experimentatoren, entweder der Theorie zu widersprechen, oder wenigstens ganz anomal zu seyn schienen. Nach den gewöhnlichen Angaben liefert eine offene Röhre die stärkste Resonanz, wenn ihre Länge beinahe einem geraden Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ gleich ist, statt eines ungeraden Multiplum, wie oben gezeigt; und Savart ²⁾ giebt dieses als das Resultat seiner eigenen Versuche mit Röhren von ungefähr demselben Durchmesser als die von mir angewandten (§. 36); allein er behauptet auch, daß die Länge kleiner werde, so wie der Durchmesser zunimmt, und zwar, die Erschütterung möge sich über die

1) In solchen Fällen war (wie in dem im Text betrachteten) die Resonanz immer am größten, wenn die Schwierigkeit, die Scheibe in Vibration zu setzen, am größten war. Die entsprechenden Längen der Röhre findet man in §. 30.

2) *Annal. de chim. et de phys. T. XXIV p. 56.*

ganze Röhrenmündung erstrecken oder nicht. Meine Resultate stehen jedoch ganz im Widerspruch mit dieser letzteren Behauptung; denn ich schliesse mit Zuversicht aus ihnen, dafs, wenn die Erschütterung sich gleichmäfsig über die ganze Röhrenmündung verbreitet, die Erscheinungen (ausgenommen vielleicht die Verschiebung der Knoten) unabhängig sind vom Durchmesser der Röhre (§. 36). Sollte sich die Erschütterung aber nur über einen Theil der Mündung erstreckt haben, so finde ich keinen Grund, die letzt genannten Resultate Savart's zu bezweifeln; und diese Annahme erklärte auch den scheinbaren Widerspruch zwischen seinen und meinen Resultaten über diejenige Länge der (nicht viel über einen Zoll im Durchmesser haltenden) offenen Röhre, welche den stärksten Ton giebt; denn es ist klar, dafs bei dieser theilweisen Erschütterung keine solche Verdichtung und Verdünnung an der Oberfläche der Scheibe stattfinden kann, welche bei meinen Versuchen nothwendig vorhanden ist, und als Ursache jener mächtigen Resonanz, von der ich sprach, angesehen werden kann. In der That ist leicht zu ersehen, dafs, wenn die Länge der Röhre beinahe einem ungeraden Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ gleich ist, die Wellen, welche von einem bedeutenden, nicht von der vibrirenden Scheibe eingenommenen Theil der Mündung reflectirt werden, in ihrer Phase geradezu den Wellen entgegengesetzt sind, welche von der Scheibe selbst fortgepflanzt werden; dafs demnach ein grofser Theil der Vibration in der Röhre durch Interferenz zerstört wird.

Die Erklärung der Abwesenheit der Resonanz in diesem Fall hat daher keine Schwierigkeit. Verlängert oder verkürzt man aber die Röhre um etwa $\frac{1}{4}\lambda$ (bei noch partieller Erschütterung an ihrer Mündung), so wird eine Resonanz hörbar, doch, im Vergleich zu der bei meinen Versuchen, eine äufserst schwache. Es ist in der That diese Art von Resonanz, welche alle Experi-

mentatoren beobachtet haben. Die gewöhnlich von Anderen gegebene Erklärung scheint mir indess nicht zulässig. Sie ist, glaube ich, an sich unzulänglich, wenn man diejenigen Einschränkungen bei ihr macht, welche bei ihr gemacht werden müssen durch die allgemeinen Gesetze, welche die Mittheilung der Bewegung von einem Körpertheilchen zu einem anderen regiren. Gegenwärtig beabsichtige ich jedoch nicht, in eine Erörterung dieses Gegenstandes einzugehen. Es genügt mir, gezeigt zu haben, daß die kräftige Resonanz, welche ich bei meinen Versuchen beobachtete, genau mit den Resultaten meiner mathematischen Untersuchung übereinstimmt, wenn die bei dieser vorausgesetzten Bedingungen vollkommen erfüllt sind.

Bereits habe ich auf einen Aufsatz verwiesen, in welchem Hr. Willis einige Versuche über diesen Gegenstand beschrieben hat, die im Ganzen eine Bestätigung mehrerer der obigen Resultate liefert. Er befestigte eine *Zunge* an einer ausziehbaren Röhre, und beobachtete die Stärke des Tons, welcher bei verschiedenen Längen der Röhre durch das Ansprechen der Zunge hervorgebracht wurde, während er zugleich mittelst eines Mikroskops und Mikrometers die Ausbeugungen der Zunge maß. So fand er, daß die Röhre, wenn ihre Länge ungefähr ein gerades Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ war, genau den Ton der Zunge gab, ohne wahrnehmbare Resonanz. Bei allmäliger Verlängerung der Röhre wurde der Ton matter, und als die Länge ungefähr einem ungeraden Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ nahe kam, wurden die Ausbiegungen der Zunge verringert, und ihre Schwingungen unregelmäßig und convulsivisch, bis sie zuletzt keinen musikalischen Ton mehr gab. Als jedoch die Röhre ein wenig über diesen Punkt verlängert wurde, nahm die Zunge plötzlich ihre anfängliche Vibrationsweise an, und erzeugte einen Ton von unerträglicher Intensität (ähnlich der, welche ich bei meinen eigenen Versuchen

beobachtet habe), obwohl die Ausbeugungen der Zunge hierbei geringer waren als im Fall keine Resonanz erzeugt wurde.

Zwischen diesem und meinem Versuch ist jedoch in sofern ein Widerspruch vorhanden, als die Intensität des Tons nicht wuchs mit Annäherung der Länge der Röhre an ein ungerades Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$, wie bei meinen Versuchen, sondern allmählig abnahm. Die Erklärung dieser Thatsache ergiebt sich indess leicht aus der verringerten Ausbeugung der Zunge, und noch mehr, wie ich vermuthe, aus der *Unregelmäßigkeit ihrer Schwingungen*, wodurch die von ihr hervorgebrachten Undulationen wahrscheinlich unvollkommen *tönend* wurden ¹⁾. Mit dieser Erklärung des scheinbaren Widerspruchs liefern die Resultate von Hrn. Willis's Versuchen eine so starke Bestätigung der meinigen, als die Verschiedenheit unserer Experimentirweisen nur erlauben kann. Die Zunge ist jedoch wegen ihrer Biegsamkeit und der daraus hervorgehenden, im Vergleich zur Steifheit einer Glasscheibe, leichten Fügsamkeit in die Schwingungen der Luft, so wie wegen des *Theilweisen* der durch sie erzeugten Erschütterung gänzlich unpassend, experimentelle Proben für unsere mathematischen Resultate zu liefern, obwohl sie in ihren eigenen Bewegungen viele interessante Punkte zur Untersuchung darbietet.

Unsere Theorie erklärt auch eine der auffallendsten Erscheinungen bei Blase-Instrumenten, nämlich die Schnelligkeit, mit der verschiedene Vibrationszustände in der Röhre eintreten, je nachdem man die wirksame Länge

- 1) Ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß die *Gestalt* der Luftschwingungen mehr mit unserer Empfindung von der Tonstärke zu thun habe, als gemeinlich angenommen wird. Einige Fälle der Resonanz finden vielleicht durch diese Hypothese ihre genügendste Erklärung.

derselben durch Oeffnen und Verschließen der Fingerlöcher abändert. Wir haben gesehen (§. 22. VII. VIII), daß, wenn die die Schwingungsbewegung in der Röhre unterhaltende Ursache plötzlich abgeändert wird (wie beim Uebergange von einem Ton zu einem andern), der Effect der früheren Erschütterungsart auf die Form der nachfolgenden Schwingung, gemäß der Theorie, in einer außerordentlich kurzen Zeit unwahrnehmbar wird. Nun beträgt die Zahl der in einer Secunde gespielten Töne, bei den schnellsten musikalischen Passagen, wahrscheinlich nie über zehn oder zwölf, und in der Regel liegen diese nur in den oberen Theilen der Skale, so daß viele hundert Schwingungen in einer Secunde geschehen. Gesetzt diese Zahl sey indeß nicht größer als etwa 200, so wird jede von der Zunge oder dem Mundloch ausgehende Undulation in der Zeit zwischen zwei auf einander folgenden Tönen der schnellsten musikalischen Passage ungefähr zwanzig Mal an dem offenen Ende reflectirt werden. Angenommen nun, die Intensität einer einfallenden Welle am offenen Ende des Instruments sey Eins (§. 14), und $1 - \beta$ die der reflectirten Welle, so wird $(1 - \beta)^n$ ihre Intensität nach n Reflexionen seyn (wenigstens mit hinreichender Annäherung), und, da wir keinen Grund haben, β sehr klein gegen die Einheit anzunehmen, so ist es also wahrscheinlich, daß die Intensität dieser Welle nach fünf oder sechs Reflexionen ganz unwahrnehmbar wird. Mithin ist das scheinbar augenblickliche Verschwinden des Tons nach Aufhören der erregenden Ursache, und der schnellste Uebergang von einem Ton zum andern vollkommen in Uebereinstimmung mit unserer Theorie.

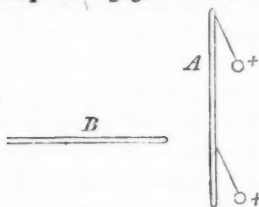
V. *Bemerkung über das Propagationsvermögen der gebundenen Elektrizität; von P. Riefs.*

Hr. Etatsrath Pfaff hat neuerdings ¹⁾ den Satz aufgestellt:

Die an dem zugewandten Ende eines durch Vertheilung elektrisirten Leiters befindlich ungleichnamige Elektrizität wirkt zwar durch repulsive und attractive Thätigkeit nach außen, hat aber alles Propagationsvermögen verloren, kann nicht abgeleitet werden, und ist daher zugleich ungebunden und gebunden.

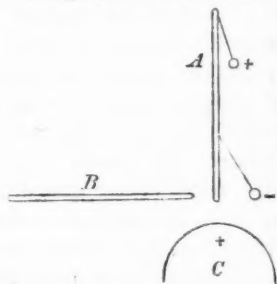
Da der hochverdiente Veteran hierin ein Problem sieht, das durch die bisherige Theorie der Vertheilung nicht erklärlich ist, so halte ich es für nöthig, mein Bedenken hierüber auszusprechen. Ich glaube ferner, daß das Paradoxe, sich widersprechende in dem Satze fortfällt, wenn man sich erinnert, daß Propagationsvermögen hier nicht in dem eigenthümlichen Sinne zu nehmen ist, der ihm empirisch gegeben worden.

Man denke sich einen durch Mittheilung elektrisirten Leiter *A*, der mit Elektrometerpendeln versehen ist, und berühre ihn an irgend einer Stelle mit einem Leiter *B*. Ist dieser Leiter, außer dem Einflusse von *A*



1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXIV S. 342. Auch einiges dort berührte Historische ist zu berichtigen. Nicht Ohm, auch nicht Deluc, kann als Entdecker der repulsiven Thätigkeit der inducirten gebundenen Elektrizität aufgeführt werden. Es ist Canton, der zuerst, und zwar gleich auf die einfachste schlagendste Weise diese Eigenschaft dargethan hat, wie ich dies bereits im Repertorium der Physik, Bd. II S. 30, angeführt habe.

A gedacht, *nicht elektrisirt*, so mag seine Form und Gröfse seyn welche sie wolle, immer wird der Leiter *A*, wenn *B* ihn berührt hat und entfernt worden, weniger elektrisch seyn als früher; seine Pendel werden gesunken seyn. Diese Erscheinung bezeichnet man so, dafs man sagt: die Elektricität auf *A* hat Propagationsvermögen, sie ist durch *B* abgeleitet worden. Man elek-



trisirte aber einen verticalen Leiter *A* dadurch, dafs man eine (positiv) elektrische Kugel *C* unter denselben stellt. Der der Kugel zugewandte Theil des Leiters *A* wird negativ, der abgewandte Theil positiv elektrisch seyn. Auf die Elektricität des zugewandten Theils lassen sich nun die

Wörter »Propagationsvermögen« und »ableiten« im früheren Sinne nicht anwenden, da der Versuch, dem sie entnommen sind, hier gar nicht angestellt werden kann. Man sieht nämlich leicht, dafs jeder an diesen Theil angelegte Leiter schon früher, als er ihn berührt hat, von der Kugel *C* elektrisirt worden ist, und wir daher den complicirten Fall vor uns haben, wo zwei unabhängig von einander elektrisirte Leiter in Berührung kommen. Will man indess statt des Ausdrucks, das negative Pendel sinkt, sagen: die Elektricität desselben ist (kraft ihres Propagationsvermögens) abgeleitet, so wird man finden, dafs diefs Vermögen sich ändert nach der Gestalt und Ausdehnung des berührenden Leiters, und nach der Neigung, die derselbe bei der Berührung gegen die Linie *AC* hat. Ist der berührende Leiter *B* sehr grofs in Vergleich zu *A*, und ist er horizontal an den vertical stehenden Leiter *A* angelegt worden, so wird, nach seiner Entfernung, das negative Pendel durchaus nicht gesunken, in manchen Fällen sogar gestiegen seyn. Ist

der berührende Leiter hingegen sehr klein, z. B. eine kleine isolirte Scheibe aus Goldpapier, so sinkt das negative Pendel nach der Berührung und Entfernung des Scheibchens. Man kann es leicht durch wiederholte Berührung und Entladung des Scheibchens dahin bringen, daß dieß Pendel seine ganze Divergenz verliert. Ich habe diesen einfachen Versuch an den beiden vom Etatsrath Pfaff angezogenen Stellen beschrieben, und derselbe hätte daher der gebundenen Elektrizität in gewissen Fällen ein Propagationsvermögen zugestehen können. Ich glaube aber nicht, daß mit einem solchen Ausspruche hier etwas gewonnen wird; mir scheint bei Versuchen dieser Art folgende Betrachtungsweise die einfachste zu seyn. Man sehe den festen Leiter und den beweglichen, wenn er ihn an einer bestimmten Stelle berührt, zusammen als einen Leiter an, und untersuche die Elektrisirung, die dieser zusammengesetzte Leiter von bestimmter Form und Größe durch den in bestimmte Entfernung gestellten elektrisirten Körper von bestimmter Form und Größe erfährt. Ist diese Frage gelöst, so wird sich auch leicht die elektrische Vertheilung finden lassen, die der feste Leiter zeigt, wenn der bewegliche entfernt ist. — Hiermit sind wir an das bekannte mathematische Problem gewiesen über die Vertheilung der Elektrizität auf Leitern, die unter gegenseitigem Einflusse stehen; ein Problem freilich, dessen allgemeine Lösung, bei den bisher unüberwindlichen analytischen Schwierigkeiten, zu denen es führt, nicht so bald zu erwarten ist. Für unsere Frage ist indeß diese Lösung von keiner Wichtigkeit; ein jeder hieher gehörige Versuch ist durch Annahme einer gewissen Elektrizitätsvertheilung auf dem zusammengesetzten Leiter erklärlich, ja sogar in den meisten Fällen aus einigen bekannten Sätzen der Vertheilung, auch ohne solche Annahme, im Allgemeinen abzuleiten. Wo ein einzelner Fall durch besondere Veranlassung interessant wird, kann er immer empirisch leicht

ausgemacht werden, und so habe ich denn auch früher den Fall untersucht, daß der verticale, durch Vertheilung elektrisirte Leiter durch einen horizontalen von verschiedener Länge an verschiedenen Stellen berührt wird.

Ich kann noch zum Schluß bemerken, daß eine Berührung des abgewandten Theils des Leiters *A* der zweiten Figur eine einfachere Betrachtung zuläßt, als die angegebene. Da nämlich der hinzugeführte Leiter in diesem Falle zwar von der positiven Elektricität der Kugel *C*, zugleich aber auch von der negativen Elektricität des unteren Theils des Leiters durch Vertheilung elektrisirt wird, so kann er als nicht elektrisch angesehen werden, wo dann der Versuch in den einfachen Fall der ersten Figur zurücktritt.

VI. Ueber das Gesetz zwischen der Temperatur und dem entsprechenden Maximum der Spannkraft des Wasserdampfs.

In Bezug auf eine Aeußerung des Hrn. Pambour, daß dies Gesetz zur Zeit noch unbekannt sey, erwiedert Hr. Biot in den *Comptes rendus*, T. VI p. 389, daß er der Pariser Academie längst eine Formel mitgetheilt ¹⁾ und in der *Connaissance de temps pour 1839* bekannt gemacht habe, die allen Anforderungen genüge. Diese Formel ist:

$$\log f_t = a - a_1 \alpha_1^{20+t} - a_2 \alpha_2^{20+t}.$$

Es bezeichnet darin f_t das Maximum der Spannkraft des Dampfs bei der Centesimal-Temperatur t eines Luftthermometers ausgedrückt in Millimetern Quecksilber bei 0° ; ferner:

1) Siehe darüber die Notiz im Bd. XXXI S. 42 dieser Annalen.

$$\begin{aligned}
 a &= 5,96131330259 \\
 \log a_1 &= 0,82340688193 - 1 \\
 \log a_2 &= 0,74110951837 \\
 \log \alpha_1 &= -0,01309734295 \\
 \log \alpha_2 &= -0,00212510583.
 \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck wurde numerisch verglichen mit allen Versuchen der HH. Dulong und Arago, mit denen von Hrn. Taylor, welche näher an 100° herangehen, und mit einer von Hrn. Gay-Lussac mitgetheilten, noch nicht veröffentlichten Reihe sehr zahlreicher Beobachtungen von 100° bis -20° C. In dieser ganzen Ausdehnung stellte die Formel die beobachteten Resultate bis auf sehr kleine Abweichungen mit Genauigkeit dar. Indefs erforderten ihre numerischen Coëfficienten zu ihrer Bestimmung nicht mehr als vier Beobachtungen, zwei über und zwei unter 100° .

Eine minutiöse Discussion der so erhaltenen Resultate schien anzudeuten, dafs gegen 0° das Streben des Wassers zur Erstarrung eine zufällige, zwar sehr kleine, doch aber merkliche Abänderung der Spannkraft des Wasserdampfs bewirke. Allein die angewandten Beobachtungen, wie vortrefflich sie auch sind, haben noch nicht die äufserste Strenge, die nothwendig wäre, um eine so feine Erscheinung festzustellen. Hr. Biot erwähnt ihrer nur wegen des Einflusses, den sie in den Polargegenden auf die Barometermessungen und Refractionsbeobachtungen haben kann ¹⁾.

Bei dieser Gelegenheit mag bemerkt seyn, dafs Hr. Pambour (*Compt. rend. T. VI p. 374*) nachstehende Formel für das Volum des Wasserdampfs in Function der Temperatur und der Spannkraft aufgestellt hat:

$$m = 1287 \frac{1 + 0,00364 t}{p},$$

worin m das Volum des Wasserdampfs für den Fall

1) Ein größeres Detail ist übrigens auch an der erwähnten Stelle in der *Connaissance de temps* nicht gegeben. P.

des Maximums der Spannkraft, bezogen auf das Volum des ihn erzeugenden Wassers; p der Druck in Kilogrammen auf ein Quadratcentimeter und t die Temperatur in Graden des Centesimalthermometers. Was die Relation zwischen t und p betrifft, so wendet er an von 0 bis 1 Atmosphäre Southern's Formel:

$$t = 145,360 \sqrt[5,13]{p - 0,00345242} - 46,278,$$

von 1 bis 4 Atmosphären Tredgold's Formel:

$$t = 174 \sqrt[6]{p} - 75,$$

von 4 bis 50 Atmosphären Dulong und Arago's Formel:

$$t = 138,883 \sqrt[5]{p} - 39,802.$$

Hr. Pambour giebt an, obige Formel sey aus dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze abgeleitet; es muſs daher auffallen, statt des Gay-Lussac'schen Coëfficienten 0,00375 den von Rudberg bestimmten 0,00364 (Annalen, Bd. XXXI S. 271) ohne irgend eine desfallsige Bemerkung angewandt zu sehen.

VII. Versuche über die thermo-elektrischen Ströme; von Matteucci.

Während seines kurzen Aufenthalts zu Genf hat Hr. Matteucci die Güte gehabt —, sagt Hr. De la Rive in der *Biblioth. univers. N. S. T. XIII p. 199* — bei mir seine thermo-elektrischen Versuche zu wiederholen. Er hat mir auf eine unzweideutige Weise die Thatsache gezeigt, dafs, wenn man das heisse und das kalte Ende zweier gleichen, mit den Enden des Galvanometers verbundenen Metalldrähte durch eine Schicht Quecksilber in Gemeinschaft setzt, alsdann ein Strom entsteht, der,

bei allen Temperaturen, in dem Galvanometerdraht constant die Richtung vom Heissen zum Warmen hat. Nur das Wismuth giebt einen entgegengesetzten Strom; die Anomalien des Kupfers und des Eisens bei einer hohen Temperatur verschwinden.

Hr. Matteucci und ich haben uns überzeugt, daß das Quecksilber keine thermo-elektrischen Ströme giebt. Wir haben das sinnreiche Verfahren des Hrn. Becquerel angewandt, nämlich, um die Fortpflanzung der Wärme ungleich zu machen, die Masse des heissen Körpers an der einen Seite gröfser genommen als an der andern; allein wir haben kein Resultat bekommen. Mittelst dreier Näpfchen voll Quecksilber, von denen das erste und dritte mit den Enden des Galvanometers verknüpft waren, haben wir heisses und kaltes Quecksilber mit einander in Berührung gebracht, indem wir die Näpfchen durch zwei mit Quecksilber gefüllte Heber in Verbindung setzten. Obwohl wir in diesem Fall einige Anzeigen von einem Strom erhielten, so überzeugten wir uns doch bald, daß dieselben von dem heissen Quecksilber des mittleren Näpfchens herrührten, da dieses wegen eines Niveau-Unterschiedes zuweilen in das eine oder andere der beiden äufseren Näpfchen überfloß. Wir haben uns überzeugt, daß in diesem Fall, wie in dem vorhergehenden, kein thermo-elektrischer Strom in dem Quecksilber entwickelt ward.

Endlich hat mir Hr. M. die thermo-elektrischen Ströme gezeigt, welche beim Act der Erstarrung des Wismuths und gewisser Amalgame von Wismuth und Antimon entwickelt werden. Diese Ströme sind unabhängig von der Natur der beiden Drähte, die, zur Leitung derselben in das Galvanometer, in das geschmolzene Metall gesteckt werden. Auch scheint keine Beziehung zwischen der Stellung der Drähte und der Richtung des Stromes stattzufinden; denn man beobachtet das Phänomen noch, wenn die Drähte einander aufser-

ordentlich nahe stehen. Dieselben Versuche haben wir mit Zinn, Zink und Blei angestellt; allein keins dieser Metalle entwickelte beim Act der Erstarrung irgend eine Spur von Strom. Selbst Amalgame von Wismuth und Antimon, die zu viel Quecksilber enthielten, ohne indess in gewöhnlicher Temperatur flüssig zu seyn, gaben keinen Strom unter denselben Umständen, unter denen dieselben beiden Metalle, nicht oder mit weniger Quecksilber amalgamirt, einen solchen liefern. Diese dem Wismuth und Antimon eigenthümliche Eigenschaft verdient hervorgehoben und studirt zu werden.

In einer früheren Notiz (*Compt. rend. T. V p. 706*) giebt Hr. M. Folgendes an: Wenn man zwei mit dem Galvanometer verbundene und ungleich erwärmte Drähte desselben Metalls, statt sie auf einander zu legen, in Quecksilber taucht, oder besser, wenn man sie in zwei mit Quecksilber oder irgend einer flüssigen Metalllegirung gefüllte und durch einen Heber verbundene Näpfcchen, ein kaltes und ein warmes, taucht, so verschwinden die Anomalien, welche das Eisen bei den thermoelektrischen Erscheinungen gezeigt hat. Kupfer, Platin und Eisen geben dann immer Ströme in derselben Richtung, in der Richtung vom Kalten zum Heissen in den sich berührenden Drähten. Es ist also eine Oxydation oder Oberflächenveränderung, von der die erwähnte Anomalie herrührte. — Das Quecksilber scheint mir keine thermo-elektrischen Ströme zu geben.

In Bezug hierauf bemerkt Hr. Peltier (*Compt. rend. T. VI p. 303*): Diese Behauptung hat mich um so mehr gewundert, als ich vor sechs Jahren dergleichen Ströme erhalten habe, und es nur einiger Vorsicht gebraucht, um sie wahrzunehmen. Die Ströme des un-

gleich erhitzten Quecksilbers sind schwach, und daher muß man, um sie sichtbar zu machen, den Bogen der Kette sehr kurz nehmen. Auch muß man dem erhitzten Theil nur einen kleinen Querschnitt geben; je schmaler dieser Theil im Vergleich zu der durch ihn vereinigten Quecksilbermasse ist, desto kleiner ist durch ihn die Wiedervereinigung der Elektricitäten, und desto mehr geht also durch's Galvanometer.

In einer im vorigen Jahre der Academie übergebenen Abhandlung habe ich eines Mittels erwähnt, das dem von Hrn. Becquerel angewandten analog ist, nämlich Drähte genommen, deren eine Hälfte einen drei Mal so großen Querschnitt hatte als die andere. Als ich den Punkt, wo diese ungleichen Dicken an einander stießen, in einem Oelbade erhitze, erhielt ich Ströme ohne Umkehrung, weil keine, der Natur des Metalles fremartige Ursache sich in die Erscheinung einmischen konnte.

Um diesen Versuch mit Quecksilber zu machen, nehme ich eine Glasröhre von 1 Decimeter Länge und 4 Millimetern Querschnitt, schmelze in das untere Ende einen Platindraht ein und neige sie 10° bis 12° gegen den Horizont. Das obere Ende mündet durch bloßen Contact in den Schnabel einer vier Centimeter weiten, und, wie die Röhre, mit Quecksilber gefüllten Schale. In diese taucht am (anderen) Ende ihres Durchmessers eine Platinplatte, die bis auf ihre, in der Mitte der Quecksilbermasse befindliche, Spitze mit Wachs überzogen ist. Ein kleiner Multiplicator von 5 Centimetern Länge, gebildet von 12 Windungen eines 2 Millimeter dicken Drahts vervollständigt die Kette. Bei der Kürze und guten Leitung dieser Kette, und der Empfindlichkeit des Nadelsystems braucht man an der Verbindungsstelle die Temperatur nur von 15° bis 20° C. zu erheben, um die Wirkung beginnen zu sehen. Bringt man eine Flamme unter diesen Punkt, so weicht die Nadel um 30 bis 40 Grad ab.

VIII. Ueber den galvanischen Funken;
von Prof. Dr. Jacobi.

(Aus dem Bulletin der St. Petersburger Academie, vom Verfasser
übersandt.)

Als eine wesentliche Stütze der chemischen Theorie der galvanischen Kette sieht Hr. Faraday (*Experimental researches*, art. 915. — Annal. Bd. XXXV S. 17) bekanntlich den galvanischen Funken an, den man durch ein Verfahren, das er weiterhin (art. 956. — Annalen, Bd. XXXV S. 37) speciell beschreibt, beim Schliessen einer einfachen galvanischen Kette, »ehe der Metallcontact vollzogen ist, blofs durch die Wirkung rein und ungemischt chemischer Kräfte« erhalten soll. In einer späteren Reihe seiner *Experimental researches* (art. 1074 — Annal. Bd. XXXV S. 422) widerruft Hr. Faraday diesen Satz zwar nicht förmlich, nimmt aber eine Gelegenheit wahr, die Phänomene, die sich unter gewissen Umständen beim Schliessen einer galvanischen Kette zeigen, auf eine andere, eben so sinnreiche als naturgemäße Weise zu erklären. Er sagt nämlich: »Im Moment, da sie (zwei Metallflächen) in Berührung kommen, geht der Strom über, er erhitzt, glüht und verbrennt sogar die Berührungspunkte, und die Erscheinung macht sich so, wie wenn der Funke beim Schliessen der Kette überspränge, wogegen es nur ein Fall eines nach vorheriger Schließung, durch den Strom hervorgebrachten Glühens ist, und vollkommen analog dem Glühen eines feinen Platindrahts, welcher die Enden der Volta'schen Batterie verbindet.« — Gleich nach Entdeckung des sogenannten Schließungsfunkens habe ich, noch in Königsberg, die Versuche wiederholt, und sie besonders schön bestätigt gefunden, wenn man bei der

Schließung Quecksilber anwandte. Indessen schien mir schon damals der Schließungsfunke bedenklich, und im Widerspruch mit anderweitigen Erfahrungen zu stehen, einmal weil die freie elektrische Spannung an den Polen der Volta'schen Batterie, und namentlich einer einfachen Kette, zu gering ist, um eine Luftschicht durchbrechen zu können, dann — ist der Funke einmal übergesprungen, so ist kein Grund vorhanden, warum dieses nicht immerfort geschehen sollte, oder mit anderen Worten: es müßte ein continuirlicher Funke entstehen, sobald die Entfernung der Spitzen immer dieselbe bleibt. Durch die spätere Faraday'sche Erklärung ist nun dieser Gegenstand eigentlich völlig erledigt; indessen wird in dem, von den HH. Professoren Dove und Moser herausgegebenen Repertorium der Physik, sowohl in dem ersten, als zweiten Theile (I, S. 190. II, S. 113), der Schließungsfunke immer noch als etwas Wirkliches gesetzt, und als solches discutirt. A. a. O. S. 190 werden noch andere Versuche angeführt, um dem Schließungsfunken analoge Phänomene bei Froschzuckungen nachzuweisen. Diese Versuche sind aber zu embrouillirt, um für den fraglichen Gegenstand, oder überhaupt irgend eine Bedeutung zu haben. Es wird ferner als ein seltsamer Unterschied aufgestellt, dafs, je kleiner der Verbindungsdraht zwischen den erregenden Platten ist, desto stärker der Funke beim Schließen, und desto unbedeutender beim Oeffnen. Auch diese Seltsamkeit wird durch die Faraday'sche Erklärung einrangirt, da bekanntlich die Verbrennungserscheinungen immer intensiver sind, wenn sich ein geringerer Leitungswiderstand, also ein kurzer Draht in der Kette befindet. Endlich wird man wohl die von Linari angegebene Vorrichtung zur Darstellung eines thermo-magnetischen Funkens schwerlich als einen Apparat können gelten lassen, der, wie es a. a. O. II, S. 113, geschieht, benutzt werden kann, um den für die Theorie wichtigen, aber intric-

ten Punkt zu entscheiden, ob wirklich *vor dem Contact* ein Funke stattfinden könne.

Es schien mir daher geeigneter, weil am Ende alles auf eine positive Bestimmung ankommt, an einem Stangenzirkel mit Mikrometerschraube zwei sehr fein zugespitzte Drahte anzubringen, die auf diese Weise sehr genau und allmählig einander genähert werden konnten. Ihre Entfernung und die sonstigen Erscheinungen wurden durch ein Mikroskop mit Mikrometervorrichtung gemessen und beobachtet. Letzteres verdanke ich der Gefälligkeit des Hrn. Akademikers Lenz, der auch die Güte hatte, Zeuge der Versuche zu seyn. Ich bediente mich einer Zink-Platinbatterie von 12 Paaren, jedes zu 24 Quadrat Zoll engl. Oberfläche, die aber auch zu einem einzigen Plattenpaare von 2 Quadratfuß Platinoberfläche vereinigt werden konnten. Die Zinkplatten waren sorgfältig amalgamirt, und die Ladung aus 100 Volumtheilen Wasser und 8 Volumtheilen Schwefelsäure zusammengesetzt.

Es ergab sich aus den oft wiederholten Versuchen, daß die Spitzen, bis auf eine Entfernung von 0,00005 engl. Zoll, einander genähert werden konnten, ohne daß ein Funke übersprang, man mochte die Batterie als einfaches Plattenpaar, oder, nach dem Schema der Säule, zwölfplattig verbinden. Statt zweier Kupferspitzen wurde nun einerseits eine kleine kupferne Kugel, 0,4 Zoll im Durchmesser, aufgeschraubt; auch hier sprang bei der gedachten Entfernung kein Funke über. Eben so wenig, nachdem die Kugel so stark amalgamirt worden war, daß noch eine glänzende flüssige Quecksilberschicht darauf haftete. — Man muß daher annehmen, daß bei einer Entfernung der Contactflächen von 0",0005 engl. ¹⁾ noch kein sichtbarer Funke überspringt, weder bei Anwendung einer einfachen Kette, noch bei Anwendung einer Batterie von 12 Plattenpaaren. Auch habe ich in den galvanischen Kreis ein sehr empfindliches Nobili'sches

1) Soll wohl heißen 0",00005?

Galvanometer mit Doppelnadel eingeschaltet. Bei der gedachten Entfernung der Contactflächen wurde die Nadel nicht im Mindesten afficirt. Da indessen das Froschpräparat für ein beinahe noch empfindlicheres Galvanoscop gilt, so wäre es wohl wünschenswerth zu ermitteln, bei welcher Entfernung der Contactflächen dasselbe in Zuckungen gerathen möchte; nicht minder wünschenswerth ist, die Entfernung zu kennen, bei welcher Hr. Prof. Moser den thermo-magnetischen und den Funken der Becquerel'schen Kette (II, S. 113) hat überspringen gesehen.

Ist nun ein Funke vor dem Contact vorläufig nicht erwiesen, so fällt auch dieser Grund weg, und ein anderer ist nicht vorhanden, auf eine besondere Richtung der Sauerstofftheilchen gegen das Zink zu schliessen, die schon vor vollbrachtem Contact stattfände (I, 190).

Was nun vorgeht, wenn der Contact vollbracht und wieder aufgehoben wird, ist also einfach eine Verbrennungserscheinung. Man beobachtet es deutlich, wie die Berührungsflächen sogleich bunt anlaufen oder unter Umständen glühend werden. Es kommt daher auf das Verhältniß der Glühkraft des Stromes zu der Größe der Berührungsflächen an, ob sogleich ein größeres oder geringeres Partikelchen verbrennt und losgerissen wird. Immer beobachtet man, daß, wenn gleich beim Contact ein Funke entstanden ist, die Berührungsflächen nach dem Verbrennen wieder auseinandergetreten sind. Die Farbe des Funkens war bei Anwendung von Kupferspitzen anfänglich grün, wurde der Versuch öfter wiederholt, so schien sie mir später dunkelroth, nach noch öfteren Wiederholungen verbinderte die sich bildende Oxydschicht die metallische Berührung, und es trat kein Funke mehr auf. Diese Oxydschicht ist wohl auch die Ursache, daß beim Oeffnen der Kette oft kein Funke entsteht, wenn er beim Contact stattgehabt hatte. Bei der Berührung schmelzen oder sintern die äußersten me-

tallischen Contactflächen bei einer angemessenen Kraft des Stromes gewissermaßen zusammen; es erfordert mehr Umdrehungen der Mikrometerschraube, sie wieder auseinander, als nöthig waren, sie zum Contact zu bringen; auch sieht man unterm Mikroskope deutlich Theilchen, die gleichsam drahtförmig auseinandergezogen werden. Sobald nun die Dimensionen des Partikelchens der Glühkraft der Säule entsprechen, wird es mit der bekannten Lichterscheinung verbrennen. Es lassen sich daher leicht Umstände denken, bei welchen die Abwesenheit aller dieser Erscheinungen stattfindet, z. B. wenn der Strom schwach oder die Berührungsflächen groß und stark wärmeleitend sind. Mitunter nimmt man zwei Trennungsfunken wahr, die vermuthlich durch zwei nach einander getrennte Berührungsstellen entstehen.

Nun liesse sich wohl auch das Phänomen erklären, daß der Trennungsfunke bei Anwendung eines Elektromagneten oder einer elektro-magnetischen Spirale intensiver erscheint. Es combiniren sich hier nämlich die Glüheffecte des elektro-magnetischen und des magneto-elektrischen Stromes. Das Verschwinden des Magnetismus, wodurch bekanntlich ein magneto-elektrischer Strom hervorgerufen wird, geschieht, abgesehen von anderen, den Qualitäten des Eisens inhärirenden Umständen, schon deshalb nicht instantan, weil ein Contact selbst nie plötzlich aufgehoben werden kann. Je mehr nämlich die Berührungsflächen an einander gepreßt werden, was man vollständigeren Contact zu nennen pflegt, desto mehr nehmen sie auch an Extension zu, oder desto geringer wird ihr Leitungswiderstand. Hebt man den Contact auf, so heißt dieses eigentlich nur, daß sich die Contactflächen allmählig verkleinern. Hierdurch wird also der Leitungswiderstand vergrößert; mit ihm nimmt zugleich die Stärke des galvanischen Stromes und der Elektromagnetismus ab. Es bildet sich in der umgebenden Spirale der magneto-elektrische Strom, der aber umgekehrt mit der Abnahme

des ursprünglichen Magnetismus an Intensität zunimmt, und so lange gesteigert wird, bis seine Glühkraft der Gröfse und den sonstigen Qualitäten der äufsersten metallischen Berührungsflächen entspricht. Jetzt entsteht nun der Verbrennungsprocefs, der aber auch nun die vollständige Trennung der Contactflächen bewirkt, und so den magneto-elektrischen Kreis völlig durchbricht.

Bei Vollziehung des Contacts geschieht, wie wir gesehen haben, die Verbrennung durch den galvanischen Strom nur dann, wenn die Spitzen fein oder die Berührungsflächen gering sind; in diesem Falle wird aber auch der Strom schwach und der in der Spirale entwickelte Magnetismus nur gering seyn, eben so also auch der Antheil, den der magneto-elektrische Strom am Verbrennungsprocesse hat. Dieser Antheil ist, mit Rücksicht auf die beim Contact entgegengesetzten Richtungen des galvanischen und des magneto-elektrischen Stromes, sogar möglicherweise negativ. Indessen mag es schwer seyn, durch unmittelbare Beobachtung die Modification nachzuweisen, die der Verbrennungsprocefs beim Contact verbindet, wenn ein Elektromagnet sich im Kreise der Kette befindet, vorausgesetzt nämlich, dafs die Stärke des galvanischen Stromes in beiden Fällen dieselbe sey, was durch eine, dem eingeführten Leitungswiderstande der Spirale entsprechende Vergröfserung der Elektromotoren bewirkt werden mufs.

IX. *Ueber die Oeltropfen, die in den Fortpflanzungskörpern der Pilze enthalten sind.*

Diejenige Klasse der Pilze, die fast alle essbaren und giftigen Arten enthält (Hymenomyceten), zerfällt in zwei sehr natürliche Abtheilungen. Bei der einen stehen, wie ich zuerst nachgewiesen zu haben glaube ¹⁾, immer vier sehr kleine gestielte Sporen (Keimkörner) auf einem freistehenden Träger; bei der anderen, zu der die Morcheln gehören, sind die Sporen durchschnittlich etwa fünf Mal so groß, etwa 0,0015 Par. Zoll, und es liegen immer acht hinter einander in einem Schlauche eingeschlossen. Bei dieser Abtheilung hat schon Hedwig bemerkt, daß die meist eiförmigen Keimkörner noch einen oder mehrere kugelförmige Körper enthalten, deren Zahl bei den einzelnen Arten sehr constant ist. Sie werden von namhaften Botanikern für die wahren Sporen gehalten, und Fries, dieser große Pilzkenner, der sie Sporidionen nennt, nimmt sie, ihrer Beständigkeit wegen, bei der systematischen Anordnung häufig mit zu Hülfe. Am häufigsten findet man zwei solche Kügelchen in jeder Spore, und zwar von einander entfernt nach den Enden zu, fast eben so häufig ein großes in der Mitte, seltner und vielleicht nur als Anomalie drei, von denen das größte die Mitte einnimmt, oder noch mehrere. Bei meinen Untersuchungen über die Entstehung der Sporen, sah ich die doppelten Sporidionen zuweilen fast unmerklich klein an ihrer bestimmten Stelle auftreten, in anderen Fällen entstanden sie durch Verschmelzung einer ganzen Gruppe

1) S. Fries's Notizen, No. 1090, October 1836. Indessen ist diese an sich leichte Entdeckung, wie es scheint, fast gleichzeitig von Leveillé, Phœbus, Corda u. A. gemacht worden.

kleinerer Kügelchen. Nicht selten habe ich sie, und noch häufiger die einzelnen Sporidioten, in abgemessenen Entfernungen im Schlauch gesehen, ehe man eine Spur der Sporen selbst bemerken konnte.

Bis vor einigen Jahren schien die Existenz dieser Sporidioten auf die morchelartigen Pilze beschränkt zu seyn, seitdem haben aber mehrere, mit guten Mikroskopen bewaffnete Beobachter in den kleinen Sporen der meisten übrigen Abtheilungen ähnliche Körperchen gefunden. Sie sind seltener, wie in den dunkel gefärbten Sporen von *Agaricus campestris*, *A. comatus* u. a., oval, wo sie sich immer durch blasse Färbung auszeichnen. Ich habe sie beim Champignon durch Verschmelzung von 5 bis 8 Kügelchen entstehen sehen. In der Regel sind sie sphärisch, und verhalten sich durch Zahl, Anordnung und Gröfsenverhältnifs zur Spore, den Sporidioten so analog, dafs ihre Identität nicht zu bezweifeln steht. Man kann auch wohl mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dafs sie bei allen Pilzsporen vorkommen, da man sie bei den meisten Gattungen und vielen Arten schon gefunden hat. Ich habe sie z. B. in den grofsen Sporen einer Schimmel-Art (*Mucor fusiger*?) ausgezeichnet schön gesehen.

Diese Sporidioten nun sind nichts anderes als Tröpfchen eines fetten Oels! Ihre genaue Kugelform, ihre scheinbare Indifferenz beim Keimen der Sporen und ihr eigenthümliches Lichtbrechungsvermögen, brachte mich auf die Vermuthung einer Flüssigkeit, wobei ich jedoch zuerst an Luftblasen dachte. Beim Pressen der Sporen mehrerer *Peziza*-Arten, z. B. von *Peziza Macropus*, sah ich denn auch die Sporidioten verschwinden und in Gestalt kleinerer oder gröfserer Kügelchen an der Aussen- seite der Sporen wieder erscheinen. Die intensive braun- gelbe Färbung dieser Kügelchen bei Sporen, die man vorher mit Jodine gefärbt hatte, und ihre Auflösung in Alkohol bewies, dafs die Flüssigkeit nicht Luft, sondern ein

ein Oel war. Sehr schwierig ist die Entscheidung der Frage, ob dieses Oel ein fettes oder ein ätherisches sey. Alle Reagentien geben bei so kleinen Quantitäten unsichere, quantitative Resultate, und selbst die Papierprobe läßt im Stiche, da ich bei allen Papiersorten unter dem Mikroskop kleine durchscheinende Stellen, wie Oelflecken aussehend, finde. Ich hoffe indessen, daß folgender indirecter Beweis, so wie die älteren Analysen von Braconnot u. A. genügen werden, um das gefundene Oel als fettes anzuerkennen. Preßt man ein Stückchen des Hymenium (der Keimschicht) von einem getrockneten Pilze auf Briefpapier zwischen zwei Glasplatten, so entsteht augenblicklich ein Oelfleck auf dem Papier. Ich darf nicht übergehen, daß auch die übrigen Theile der Pilze, so behandelt, oft Spuren von Oel zeigen; allein das Mikroskop zeigt auch an vielen Stellen die Anwesenheit einer heterogenen Flüssigkeit, mitunter in so deutlichen Tröpfchen, daß sie, selbst von guten Beobachtern, für Sporen gehalten worden sind. (Vergl. Ruthe's Flora der Mark, 2te Aufl. S. xxv Taf. II. f. 1a.) Daß indessen der größte Oelvorrath in den Sporen sich befindet, geht daraus hervor, daß das Hymenium um so mehr Oel giebt, je größer nach Verhältniß die Sporidiolen sind, wie z. B. bei *Peziza Macropus*, *Agaricus laccatus* etc.

Jedenfalls ist als erwiesen anzunehmen, daß die Pilzsporen sehr häufig, wenn nicht immer, Oel enthalten. Wenn man weiß, wie einfach die Pilze organisirt sind, so kann man sich der Ansicht nicht erwehren, daß alles, womit die haushälterische Natur sie ausgestattet hat, zu den unentbehrlichsten Bedingungen jeder Organisation gehört. Es ließen sich wohl wichtige allgemeine Folgerungen aus der angegebenen Thatsache ziehen. Ich muß mich jedoch begnügen hier anzudeuten, daß mir die Existenz zweier heterogener Flüssigkeiten ein nothwendiges Requisit der Zellenbildung zu seyn scheint, und behalte mir vor, diese Hypothese in einer besonderen Abhand-

lung: »Ueber die physiologische Bedeutung des fetten Oels,« ausführlicher zu entwickeln.

Ascherson.

X. *Ueber die Bedeutung des Gesetzes der festen elektrolytischen Action für die Theorien vom Voltaismus.*

Gewiss wird kein Physiker verkennen, wie sehr das Faraday'sche Gesetz der festen elektrolytischen Action unsere Kenntniss von der chemischen Wirksamkeit der Volta'schen Säule erweitert und geordnet hat; ich selbst habe mich zur Zeit der Entdeckung dieses Gesetzes unumwunden genug über die hohe Wichtigkeit desselben ausgesprochen, und finde auch jetzt noch keinen Anlaß, diesen Ausspruch irgendwie zurückzunehmen. Dessenungeachtet habe ich nie die Meinung Derer theilen können, welche in diesem Gesetze eine Stütze, und zwar eine ganz vorzügliche, der chemischen Theorie des Voltaismus erblicken; ja ich muß bekennen, daß mir dieselbe immer etwas übereilt erschienen ist. Wo ist ein Grund, daß das Gesetz nicht bestehen könnte, wenn der Strom der Säule von dem Contact der Metalle oder irgend einer anderen, vom Chemismus verschiedenen Ursache erzeugt würde? — Wer hat gezeigt, daß das erwähnte Gesetz *nur allein* für den Volta'schen Strom gelte, *nicht* für elektrische Ströme aus irgend einer anderen Quelle? — Und doch hätte dieser Beweis vor allem erst geliefert werden müssen, wenn jene Meinung einigermaßen Haltbarkeit haben sollte.

Die Identität der wesentlichen Charaktere der Electricitäten verschiedenen Ursprungs ist von Faraday durch eine so große Anzahl überzeugender Thatsachen

nachgewiesen worden, daß es gewiß eine höchst merkwürdige Anomalie seyn würde, wenn der Volta'sche Strom in Bezug auf das elektrolytische Gesetz irgend etwas vor den anderen Strömen voraus hätte. Mir ist dieß immer so unwahrscheinlich erschienen, daß ich sogar Versuche in dieser Beziehung für ganz überflüssig gehalten habe. Indefs, da ich noch ganz neuerdings ersehe, daß nicht alle Physiker so denken, so will ich es hier unternehmen, die obigen Gründe durch einen experimentellen Beweis zu verstärken, den man hoffentlich genügend finden wird. Das Mittel dazu liefert uns einfach Faraday's große Entdeckung der Magneto-Elektricität.

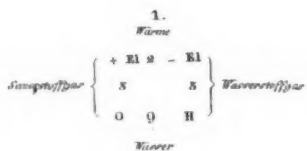
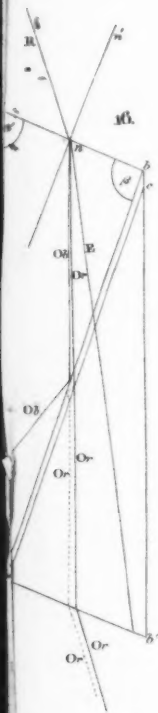
Ich habe den Strom einer Saxton'schen Maschine durch zwei mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Becher geleitet, und das an der negativen Platinplatte in jedem Becher sich entwickelnde Wasserstoffgas in einer genau getheilten Glasröhre aufgefangen. Ich kann versichern, daß die Gasmengen in den beiden Röhren genau einander gleich waren, so genau, wie sie bei früherer Anstellung des ähnlichen Versuches mit der Volta'schen Säule nur immer von mir erhalten wurden. Auch habe ich den Versuch oft genug, und bei verschiedener Dauer und Intensität des Stromes wiederholt, um seines Resultates sicher zu seyn; variirt habe ich ihn nicht weiter, weil er mir schon in seiner jetzigen Gestalt volle Gewißheit zu geben scheint, daß, wenigstens bei allen wässrigen Lösungen, die durch einen und denselben magneto-elektrischen Strom zerlegten Quantitäten verschiedener Substanzen im Verhältniß der Aequivalente stehen, da Zersetzungen in solchen Lösungen immer als ursprünglich von der Zersetzung des Wassers bedingt angesehen werden können. Die schwierigeren, und doch wenig mehr beweisenden Versuche mit geschmolzenen Salzen will ich geschickteren Händen überlassen.

Wenn schon magneto-elektrische Ströme, wie die

der Saxton'schen Maschine, welche weder continuirlich noch constant sind, sondern intermittirend und mit oscillatorischer Intensität wirken, die chemische Wirkungsweise der Volta'schen Ströme in ihrem Hauptcharakter genau wiederholen, so steht wohl vollends nicht zu zweifeln, daß auch die constanten thermo elektrischen Ströme, wenn sie nur die dazu erforderliche Intensität besitzen, genau dasselbe Resultat liefern werden. Inzwischen glaube ich, wird man es jetzt schon für hinreichend bewiesen halten müssen, *daß das Gesetz der festen elektrolytischen Action kein ausschließliches Eigenthum des Volta'schen Stromes ist, und daß es deshalb, ungeachtet seiner großen Wichtigkeit in anderer Beziehung, bei der Frage über den Ursprung der Volta'schen Elektrizität gar keine Bedeutung hat* ¹⁾).

Poggendorff.

- 1) Nicht für diesen Beweis, wohl aber in anderer Hinsicht, wäre es wichtig, noch gezeigt zu sehen, daß magneto-elektrische und volta'sche Ströme bei gleicher Intensität, gemessen durch die Magnethadel, gleiche Quantitäten eines Elektrolyten zersetzen. Dazu fehlt es aber vor der Hand noch an einem Mittel, continuirliche und constante magneto-elektrische Ströme von hinlänglicher Intensität zu erzeugen. Gleiches gilt von den thermo-elektrischen Strömen.



3.
-El
Zn O H

2.
Narrower my figure

$$\text{Zink} \left\{ \begin{array}{cc} - \text{Kl} & \text{H} \\ \text{Zn} & \text{O} \end{array} \right\} \text{Wasser}$$
$$\text{Zn} \cdot \text{OH} \cdot \text{OH} \cdot \text{OH} \cdot \text{OH} \cdot \text{Cu}.$$

6.
Zn, HO, HO, HOHO, Cu.

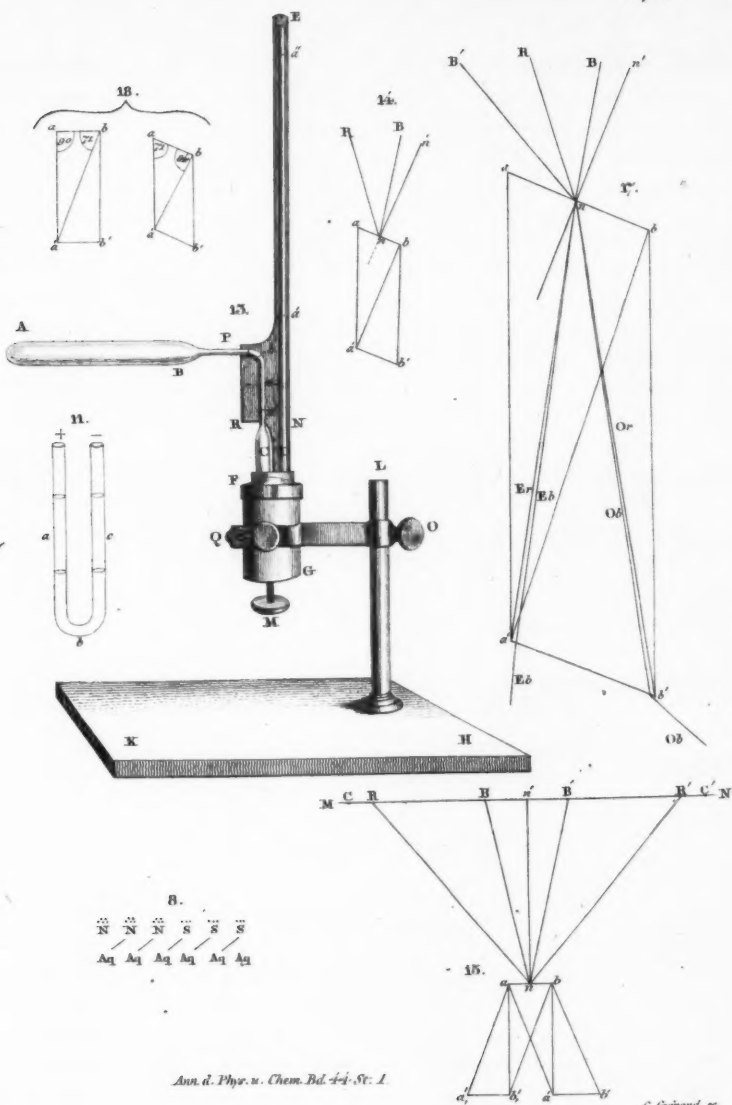


Fig. 5.

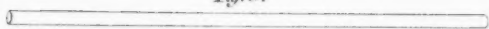


Fig. 3.

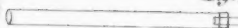


Fig. 14.



Fig. 4.

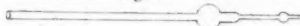


Fig. 3.



Fig. 10.



Fig. 13.

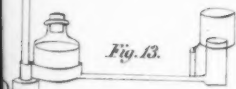


Fig. 12.



Fig. 1.



Fig. 11.

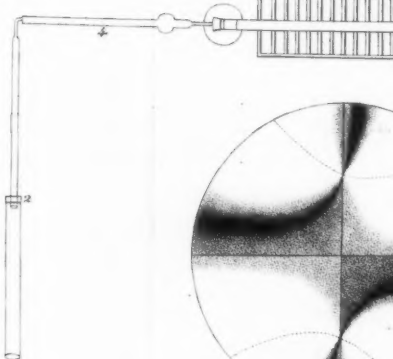


Fig. 6.

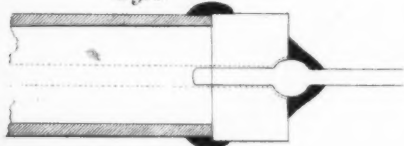


Fig. 20.

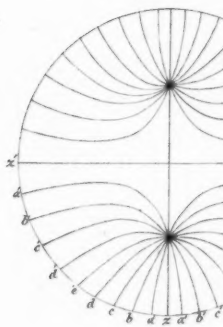
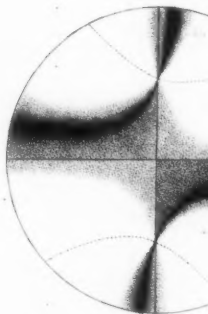
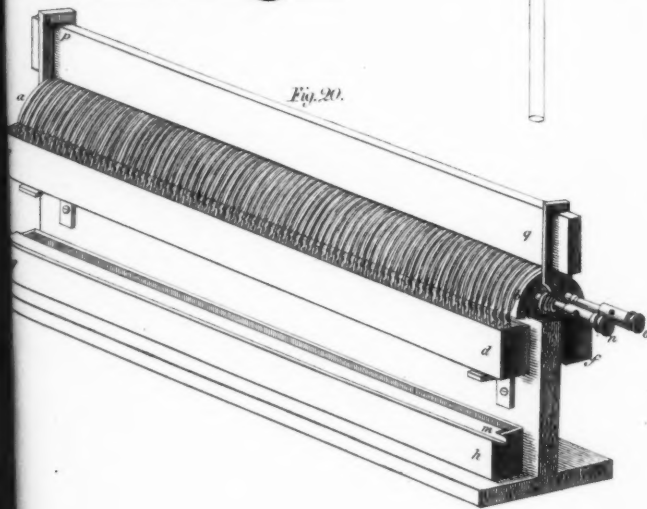


Fig. 2.



Fig. 7.

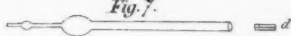


Fig. 3.



Fig. 8.

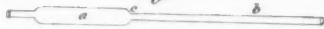


Fig. 9.

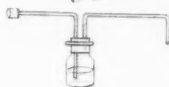


Fig. 10.

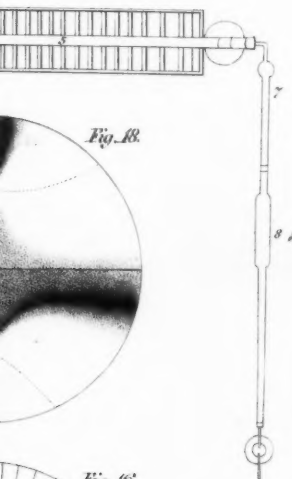
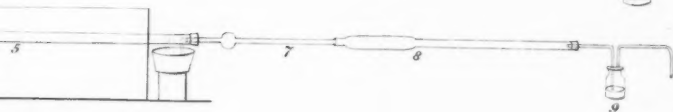


Fig. 12.

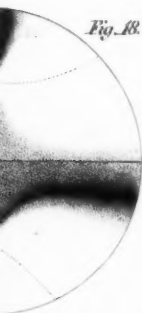


Fig. 17.

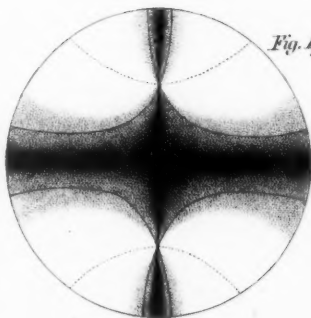


Fig. 16.



Fig. 15.



Fig. 19.

